BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REFERATE, PATENTE, NEKROLOGE.)

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

VIERUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

NW. CARLSTRASSE 11

1891.

[redacted]

Inhaltsangabe zu No. 17.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Sitzung vom 9. November 1891.

Vorsitzender: Hr. C. A. Martius, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende berichtet, dass Seine Majestät der König unterm 28. September d. J. der Deutschen chemischen Gesellschaft die Rechte einer juristischen Person verliehen hat.

Her Ferd. Tiemann verliest dann das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 1. November 1891.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Arif, Dr. Mehemed, Halle a. d. S.;
Arnold, Dr. E., Biebrich a/Rh.;
Dahle, C. U., Arendal (Norwegen);
Knape, Dr. Emil, Passaic, N. J., U. S. A.;
Zumbro, E. A., Toledo, Jowa, U. S. A.;
Brasch, Dr. Richard, Höchst a/M.;
Jalowetz, Eduard, Wien.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Oehlert, G., Marienstr. 8, I., Berlin NW. (durch C. Liebermann und Bistrzycki);
Clos, Ad., Moltkestr. 7, Ludwighafen a/Rh.;
Schleussner, Carl, Untere Neckarstr. 5. } Heidelberg
Siegfeld, M., } chem. Univers. Laboratorium } Heidelberg
Johnson, Ed., S., } chem. Univers. Laboratorium } Heidelberg
Kronstein, A., } chem. Univers. Laboratorium } Heidelberg
(durch P. Jacobson und E. Knövenagel);

Menne, Ernst, Marienstr. 31, II., NW.	Berlin
Deutsch, Dr. A., Blumeshof 15, W.	

(durch S. Gabriel und P. Blank);

Baumeister, W.,	Universitäts-Laboratorium Basel,
Almenräder, K.,	(durch J. Piccard und R. Nietzki).
Lindpaard, Chr.,	
Bossi, Arnoldo,	

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

622. Peckholt, Theodoro e Gustavo. Historia das plantas medicinaes e utels do Brazil. Fasc. III und IV. Rio de Janeiro 1890/1891.

670. Verslag omtrent den staat van S'Land Plantentum te Buitenzorg over het jaar 1890. Batavia 1891.

679. v. Konkoly, Nicolaus. Handbuch für Spectroskopiker. Halle a/S. 1891.

680. Jahn, Hans. Die Grundsätze der Thermochemie und ihre Bedeutung für die theoretische Chemie. 2. Aufl. Wien 1892.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Dr. G. Neumann aus Czernowitz.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
	I. V.
C. A. Martius.	W. Will.

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 1. November 1891.

Anwesend die Herren: A. W. von Hofmann, M. Dennstedt, S. Gabriel, H. Jahn, G. Kraemer, H. Landolt, C. Liebermann, C. A. Martius, W. Ostwald, A. Pinner, C. Scheibler, W. Will.

Der Vorstand beschliesst, Herrn Geh. Rath von Helmholtz zu seinem 70. Geburtstage durch eine Deputation, bestehend aus den Herren A. W. von Hofmann, S. Gabriel und H. Jahn, denen sich andere Mitglieder des Vorstandes anschliessen können, zu beglückwünschen.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. von Hofmann.	A. Pinner.

Mittheilungen.

540. Spencer Umfreville Pickering: Starke Lösungen und die Dissociationshypothese.

(Eingegangen am 1. October.)

Leider hat Hr. Arrhenius die Hauptpunkte meiner Argumente gegen die Dissociationstheorie entweder missverstanden oder er hat dieselben unbeachtet gelassen und ist zur Besprechung von Gegenständen geschritten, welche zwar von persönlichem Interesse sind, jedoch nicht geeignet erscheinen, diese oder irgend eine andere Theorie zu fördern.

Ich habe gezeigt, dass schwache (sowie auch starke) Lösungen einiger Substanzen, wie z. B. Schwefelsäure, wenn irgend welches Gewicht auf eine Beweisführung gelegt werden kann, die auf der Erniedrigung des Gefrierpunktes beruht, als aus weniger Molekülen oder wirksamen Einheiten bestehend angesehen werden müssen, als das Wasser und die Säure gesondert und selbst aus weniger Einheiten als das Wasser allein, während nach der Dissociationstheorie das Gegentheil der Fall sein sollte [1]). Hr. Arrhenius lehnt es ab, diese Beweisführung zu discutiren [2]), indem er behauptet, auf S. 227 dieser Berichte gezeigt zu haben, dass die erwähnte Thatsache mit der Dissociationstheorie nicht in Widerspruch steht. Der einzige hierauf bezügliche Satz auf S. 227, welchen ich finden kann, ist der folgende: »Verschiedene Umstände scheinen darauf hinzudeuten, dass in homogenen Flüssigkeiten und in concentrirten Lösungen Verbindungen von gleichen Molekülen, sogenannte Molecularcomplexe vorkommen. Herr Traube meint nun, dass die Dissociationshypothese gegen die Annahme von Molecularcomplexen in diesen Fällen auftrete. Dies ist keineswegs der Fall, wie aus der folgenden Aeusserung hervorgeht: »Damit sei nicht die Möglichkeit geleugnet, dass solche Molecularcomplexe auch in Lösungen von anderen Salzen (als den Sulfaten der Magnesiumgruppe) und besonders in concentrirten Lösungen existiren«.

[1]) Pickering, diese Berichte XXIV, 1579.
[2]) Arrhenius, diese Berichte XXIV, 2260.

Ueber concentrirte Lösungen äussert sich die Dissociationshypothese nur mit grosser Reservation . . . . . Für verdünnte Lösungen sind die Gasgesetze (von van't Hoff) mit Zuhülfenahme der Dissociationshypothese ohne Ausnahme bisher als gültig erwiesen (genau wie für die Gase).« Es ist kaum nothwendig, darauf hinzuweisen, dass die Existenz von Molecularcomplexen in homogenen Flüssigkeiten und in concentrirten Lösungen in keiner Weise die Thatsache beeinflusst, dass schwache Lösungen weniger statt mehr wirksame Einheiten enthalten, als das Lösungsmittel und die gelöste Substanz gesondert. Die Folgerung, dass dieses der Fall ist, muss der Dissociationstheorie vergerung, dass dieses der Fall ist, muss der Dissociationstheorie verderblich sein, und da diese Folgerung sich auf die Zuverlässigkeit eben jener »Gasgesetze« bezieht, welche Hr. Arrhenius in dem erwähnten Satze als feststehend erwähnt, so kann dieselbe nicht in dieser Weise beseitigt werden.

Es ist natürlich, dass Hr. Arrhenius ein besonderes Gewicht darauf legt, dass die von mir gefundenen Werthe für die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch Nichtelektrolyte mit dem van't Hoff'schen Gesetze allgemein übereinstimmen[1]). Ich will diese Uebereinstimmung im Allgemeinen durchaus nicht bestreiten, aber der Punkt, auf den ich aufmerksam gemacht habe, war der, dass, während das van't Hoff-sche Gesetz nur für unendlich verdünnte Lösungen Geltung hat und mithin die Uebereinstimmung mit demselben um so grösser werden müsste, je mehr man sich der unendlichen Verdünnung nähert, die Thatsachen, soweit sie erforscht sind, zeigen, dass in der Mehrzahl der Fälle ausserordentliche Verdünnung gerade die Uebereinstimmung schlechter macht. Die Werthe, welche für mässig starke Lösungen (1 bis 2 Moleküle auf 100 Moleküle Lösungsmittel) zu klein sind, wachsen bei zunehmender Verdünnung allmählich an, aber anstatt constant zu bleiben, wenn sie den theoretischen Werth erreicht haben, fahren sie weiter fort zu steigen, so dass der theoretische und wirkliche Werth nur an einem einzigen Punkte mit einander übereinstimmen. Dieses allgemeine Anwachsen über die theoretischen Werthe hinaus, welches bei sehr schwachen Lösungen verhältnissmässig rascher verläuft, ist in der Art und Weise ganz ähnlich, wenn auch in der thatsächlichen Grösse viel geringer als dasjenige, welches die Elektrolyte zeigen; und man hat keine Ursache anzunehmen, dass sich dasselbe nicht bis zum Nullpunkt fortsetzen sollte, so dass, wenn man noch schwächere Lösungen untersuchen könnte, die thatsächliche Grösse der Werthe ohne Zweifel noch bedeutender sein und sich den Werthen für die Elektrolyte noch mehr nähern würde. In einigen Fällen sind diese Werthe bis zu einem Punkte festgestellt worden, wo sie die theoretischen Zahlen um 10 bis 20 pCt. übersteigen. Da ich in Kurzem

[1]) Pickering, diese Berichte XXIV. 1471, 1472.

die vollen Einzelheiten dieser Bestimmungen veröffentlichen will, so brauche ich hier nicht mehr über dieselben zu sprechen. Ich werde dann gleichzeitig Gelegenheit haben, zu zeigen, dass selbst wenn die Uebereinstimmung zwischen den von mir gefundenen und den von Arrhenius berechneten Werthen für den Gefrierpunkt von Schwefelsäurelösungen ganz so vollständig wäre, wie er annimmt, dieselbe jedenfalls nicht genügt, um die Existenz jener Wendungen in der Curve auszuschliessen, deren Vorhandensein ich annehme. Ich werde auch zeigen, dass bei anderen Substanzen die Uebereinstimmung nicht annähernd so gut ist als bei der Schwefelsäure. Gleichzeitig möchte ich bemerken, dass Hr. Arrhenius übersehen zu haben scheint, was ich über diesen Gegenstand bereits gesagt habe [1]).

Hr. Arrhenius erwähnt beifällig den neuerdings von Hrn. Sydney Lupton[2]) gemachten Versuch, eine der plötzlichen Wendungen der Curve, welche ich bei der Dichte der Schwefelsäurelösungen annahm, zu leugnen. Was auch immer betreffs dieser Wendungen gelegentlich anerkannt oder geleugnet werden mag[3]), so glaube ich, dass Hr. Arrhenius, wenn er wenige Tage länger gewartet hätte, um die Antwort zu sehen, welche ich Hrn. Sydney Lupton gegeben habe [4]), gezögert haben würde, seine Billigung des Erfolges dieses Angriffes oder der über die von mir angewandte Methode erhabenen »Gründlichkeit« von Hrn. Lupton's Methode auszusprechen.

Hr. Arrhenius klagt mich mit Recht an, ursprünglich eine Verwechselung zwischen Raoult's und van't Hoff's Ansichten gemacht zu haben, aber da ich, wie er selbst sagt, diesen Irrthum bereits anerkannt habe, so sehe ich nicht ein, was damit gewonnen ist, wenn man dieses Thema von Neuem behandelt. Er kommt alsdann wieder auf die Frage zurück, ob die Erniedrigung des Gefrierpunktes bei starken Lösungen abnorm gross oder abnorm klein ist. Hr. Arrhenius hat wiederum übersehen, was ich über diesen Punkt gesagt habe [5]). Meine Behauptung, dass in jedem bekannten Fall die Moleculardepression bei starken Lösungen abnorm gross sei [6]), war zweifellos zu allgemein gefasst und theilweise unrichtig. Ich bezog mich jedoch auf Lösungen, welche man im Allgemeinen als »starke« be-

---

[1]) Pickering, Chem. News 63, 171.

[2]) Sydney Lupton, Phil. Mag. 31, 424.

[3]) Eine weitere Kritik meiner Ergebnisse von Hrn. Rücker (Phil. Mag. 30, 304) erschien während der Veröffentlichung dieser Arbeit, meine Antwort, die wie ich glaube, genügen wird, wird binnen Kurzem erscheinen.

[4]) Pickering, Phil. Mag. 32, 90 und Hayes, Phil. Mag. 32, 99.

[5]) Pickering, Chem. News 63, 171.

[6]) Pickering, Phil. Mag. 29, 500.

zeichnen würde oder welche eine beträchtliche Depression zeigten, und diese Behauptung weicht nicht nothwendig von Beckmann's[1]) Resultaten ab, welche eine abnorm geringe Depression zeigen bei Lösungen, deren Depression fast immer beträchtlich geringer war als 10°[2]); noch weniger kann Hr. Arrhenius mich mit Recht anklagen, dass ich im Widerspruch mit mir selbst stände, da meine eigene Arbeit zeige, dass ein Anwachsen der Stärke der Lösung, bis die Depression ungefähr einen Grad beträgt, den Werth der Moleculardepression verringere, denn derartige Lösungen könne man sicherlich nicht als starke bezeichnen. Hr. Arrhenius scheint die vielen Beispiele einer abnorm grossen Depression, welche ich angeführt habe, garnicht zu beachten. Ohne jedoch weiter auf eine fruchtlose Besprechung dessen einzugehen, was der eine oder der andere von uns in dieser Sache Unrichtiges gesagt oder gethan haben mag, wird es besser sein, unsere Aufmerksamkeit auf die Versuchsergebnisse zu lenken, welche von wesentlichem Interesse und vielleicht von Wichtigkeit sind.

Obgleich Hr. Arrhenius besonders darauf bedacht zu sein scheint zu zeigen, dass die Depression bei starken Lösungen abnorm gering ist, so scheint er doch sagen zu wollen, dass van't Hoff's Theorie zu der entgegengesetzten Annahme führen würde[3]). Ich bin der Ansicht, dass es sicherlich nicht wünschenswerth ist, gegenwärtig irgend welche Behauptungen darüber aufzustellen, was die van't Hoff'sche Theorie erfordert, denn es sind in diesem Falle, wie ich zeigen werde, thatsächlich bei verschiedenen Fällen diametral entgegengesetzte Resultate erhalten worden und noch mehr, es scheint mir, dass gegenwärtig gar keine sicheren Schlüsse aus der van't Hoff'schen Theorie gezogen werden können, da diese Theorie nur für Lösungen von unendlicher Verdünnung Geltung hat; und ich habe guten Grund anzunehmen, dass van't Hoff selbst ihre Anwendbarkeit auf Lösungen von beträchtlicher Stärke und mehr noch auf solche Lösungen, welche man als starke bezeichnen kann, leugnen würde.

Die folgenden Werthe sind alle aus meinen eigenen Beobachtungen abgeleitet worden, von denen einige schon veröffentlicht sind[4]), deren Mehrzahl ich jedoch bisher nicht publicirt habe.

Es ist bekannt, dass, wenn man von sehr schwachen Lösungen von Elektrolyten ausgeht und deren Stärke vergrössert, die Molecular-

---

[1]) Beckmann, Zeitschr. für phys. Chem. 2, 724.

[2]) Nur in einem Falle überstieg sie 10° und stieg auf 24°; in vielen Fällen betrug die Maximaldepression nur 1 oder 2°.

[3]) Arrhenius, diese Berichte XXIV, 2261 und British Assoc. report 1890, 324.

[4]) Pickering, Chem. Soc. Trans. 1890, 331. Chem. Soc. Proc. 1891.

depression sich verringert. Diese Thatsache erklärt die Dissociationstheorie als eine Folge der Verminderung des Werthes der vorhandenen Dissociation, doch sei hier beiläufig bemerkt (obgleich man aus dieser Thatsache vielleicht keinen Schluss für oder gegen diese Erklärung ziehen kann), dass die Verminderung nicht grösser ist als diejenige, welche bei vielen Nichtelektrolyten in Lösungen von ähnlicher Stärke beobachtet worden ist[1]). Die Werthe in Tabelle I mögen als Beispiele hierfür angeführt werden.

Tabelle I.

Mit zunehmender Stärke abnehmende Moleculardepression.

Lösungsmittel	Gelöste Substanz	Wirkliche Depression	Moleculardepression	Abnahme
100 H_2O	0.0125 H_2SO_4	0.0369°	2.95°	
»	1.724 »	3.465	2.01	28 pCt.
»	0.0286 $CaCl_2$	0.0863	3.02	
»	0.1905 »	0.5300	2.78	8 »
»	0.02 $Ca(NO_3)_2$	0.0555	2.78	
»	0.55 »	1.3524	2.46	11 »
»	0.035 NaCl	0.0702	2.06	
»	0.85 »	1.610	1.89	8 »
»	0.01 $CuSO_4$	0.0164	1.64	
»	1.4 »	1.3205	0.94	43 »

Es scheint jedoch ebenso richtig zu sein, dass eine weitere Vergrösserung der Concentration statt einer weiteren Verminderung der Moleculardepression ein Anwachsen derselben hervorruft und zwar ein Anwachsen, welches beträchtlich grösser ist als die vorherige Verminderung. Die ersten drei Beispiele in Tabelle II werden dies illustriren und noch andere Beispiele, wie der Rohrzuker, können aus schon veröffentlichten Arbeiten gesammelt werden. Die letzten 10 in derselben Tabelle gegebenen Beispiele zeigen gleichfalls ein Anwachsen — und zwar oft ein sehr beträchtliches — mit der Stärke der Lösung, ob demselben aber in diesen Fällen eine Verminderung vorausgeht, wenn die Lösungen viel schwächer sind, bin ich gegenwärtig in Folge der Schwierigkeit der Bestimmungen nicht im Stande zu sagen. Bei Aethylalkohol, der vollständig untersucht wurde, ist keine solche Abnahme beobachtet worden.

[1]) Pickering, diese Berichte XXIV, 1471, 1472.

Tabelle II.

Mit zunehmender Stärke zunehmende Moleculardepression.

Lösungsmittel	Gelöste Substanz	Wirkliche Depression	Molecular-depression	Zunahme
100 H_2O	1.724 H_2SO_4	3.465°	2.01°	
»	11.11 »	72.63	6.54	225 pCt.
»	0.1905 $CaCl_2$	0.53	2.78	
»	7.14 »	50.27	7.04	153 »
»	0.55 $Ca(NO_3)_2$	1.352	2.46	
»	10 »	37.5	3.75	52 »
»	0.12 $C_{12}H_{22}O_{11}$	0.1329	1.11	
»	8 »	11.63	1.45	36 »
»	0.02 C_2H_6O	0.0208	1.03	
»	13 »	15.8	1.22	17 »
»	10 CH_4O	10.55	1.065	
»	30 »	32.75	1.092	4 »
»	20 C_5H_5N[1])	5.73	0.287	
»	52 »	25.3	0.494	72 »
»	1 $NH(C_2H_5)_2$	1.15	1.15	
»	7 »	10.4	1.49	21 »
100 $C_2H_4O_2$	9 H_2SO_4	3.45	0.38	
»	36 »	35.8	0.99	161 »
100 H_2SO_4	1 SO_3	0.422	0.422	
»	5.8 »	3.68	0.634	50 »
»	1 H_2O	1.072	1.072	
»	33 »	41.8	1.253	17 »
100 (H_2SO_4, H_2O)	1 H_2O	0.02	0.02	
»	73 »	30.5	0.42	1450 »
»	1 H_2SO_4	0.01	0.01	
»	88 »	21.3	0.24	2300 »
100 (H_2SO_4, 4 H_2O)	1 H_2O	0.078	0.078	
»	400 »	43.0	0.108	39 »
»	1 H_2SO_4	0.16	0.16[2])	

[1]) Pyridin.

[2]) Der Werth, welcher für diese Depression in den Chem. Soc. Trans. 1890, S. 360 und im Phil. Mag. 29, 500 gegeben ist, ist falsch in Folge eines Irrthums, welcher bei Berechnung der molecularen Zusammensetzung der Lösungen begangen worden ist; die Zahlen in den letzten drei Zeilen der dritten Columne auf S. 366 der Chem. Soc. Trans. sollen heissen 64.512, 34.468 und 10.551 statt 16.128, 11.617 und 2.638.

Lösungsmittel	Gelöste Substanz	Wirkliche Depression	Moleculardepression	Zunahme
100 (H_2SO_4, 4 H_2O)	60 H_2SO_4	25.0°	0.42°	163 pCt.
100 ($CaCl_2$, 6 H_2O)[1]	1 H_2O	0.003	0.003	
»	800 »	79.0	0.099	3200 »
100 ($Ca(NO_3)_2$, 4 H_2O)[1]	1 H_2O	0.007	0.007	
»	150 »	49.0	0.326	45600 »

Es scheint, dass das Anwachsen der Moleculardepression mit wachsender Stärke die allgemeine Regel für Elektrolyte ist, denn von den zahlreichen hier zusammengestellten Beispielen bildet wässerige Essigsäure (siehe Tabelle III) die einzige Ausnahme, und die Leitfähigkeit dieser Säure bei starker Concentration ist sehr gering. Nichtelektrolyte dagegen scheinen fast immer eine Moleculardepression zu zeigen, welche abnimmt, wenn die Stärke der Lösung wächst; viele Beispiele hierfür, welche aus meiner letzten Arbeit zusammengestellt sind, sind in Tabelle III gegeben, und die fünf Nichtelektrolyte, welche die umgekehrte Erscheinung zeigen und die schon in Tabelle II gegeben sind, bilden nur theilweise Ausnahmen, denn dem dort erwähnten Anwachsen folgt in jedem Falle eine Abnahme bei weiterer Concentration. Der Werth dieser späteren Abnahme ist in Tabelle III beim Aethylalkohol, Methylalkohol und Pyridin gegeben, beim Rohrzucker ist derselbe nur gering, ohne Zweifel, weil die Lösungen, welche untersucht werden können, nur wenige Moleküle enthalten, und beim Pyridin wird diese Abnahme, obwohl sie beträchtlich ist, von Complicationen begleitet, welche eine weitere Untersuchung erfordern.

Tabelle III.

Mit zunehmender Stärke abnehmende Moleculardepression.

Lösungsmittel	Gelöste Substanz	Wirkliche Depression	Moleculardepression	Abnahme
100 H_2O	10 C_3H_8O[2]	8.8°	0.88°	
»	340 »	45.2	0.13	85 pCt.
»	13 C_2H_6O	15.8	1.22	
»	125 »	62.1	0.50	59 »
»	30 CH_4O	32.75	1.092	

[1]) Ein Ueberschuss an wasserfreien Salzen erniedrigt den Gefrierpunkt dieser zwei Salzhydrate in steigendem Verhältniss, doch erstrecken sich diese Bestimmungen nur auf ein kleines Gebiet und sind unsicher.

[2]) Propylalkohol.

Lösungs-mittel	Gelöste Substanz	Wirkliche Depression	Molecular-depression	Abnahme
100 H_2O	95 CH_4O	80°	0.95°	13 pCt.
»	5 $C_2H_4O_2$	4.7	0.94	
»	45 »	24.7	0.55	42 »
»	52 C_5H_5N [2])	25.3	0.495	
»	110 »	53.5	0.486	2 »
100 $C_2H_4O_2$	10 C_3H_8O [1])	5.6	0.56	
»	420 »	91.7	0.22	61 »
»	10 C_2H_6O	5.5	0.55	
»	360 »	90.5	0.25	55 »
»	10 CH_4O	5.5	0.55	
»	260 »	90.5	0.35	35 »
»	10 $C_4H_{10}O$	5.6	0.56	
»	500 »	82	0.16	71 »
»	1 H_2O	1.45	1.45	
»	200 »	41	0.21	81 »
»	1 CS_2	0.53	0.53	
»	40 »	8.13	0.20	62 »
»	10 $(C_2H_3O)_2O$	5.3	0.53	
»	800 »	80.5	0.10	81 »
100 C_6H_6	1 $C_{10}H_8$	0.655	0.655	
»	15 »	8.70	0.58	11 «
»	5 C_3H_8O [1])	1.6	0.32	
»	1500 »	72.5	0.48	85 »
»	5 C_2H_6O	1.60	0.32	
»	2000 »	75	0.038	88 »
»	5 CH_4O	1.5	0.30	
»	4500 »	74.3	0.016	95 »
»	5 $C_4H_{10}O$	3.25	0.65	
»	400 »	39.2	0.098	85 »
»	5 CS_2	3.15	0.63	
»	1000 »	79.3	0.079	86 »
»	5 C_5H_5N [2])	2.7	0.54	
»	250 »	61.9	0.248	36 »
»	10 $NH(C_2H_5)_2$	5.9	0.59	
»	350 »	60	0.17	71 »
100 $C_{10}H_8$	10 C_6H_6	4.95	0.495	
»	600 »	81.2	0.135	73 » [3])

[1]) Propylalkohol.

[2]) Pyridin.

[3]) Die procentische Abnahme erscheint viel geringer als die procentische Zunahme bei ähnlichen Veränderungen in der Moleculardepression, denn im ersteren Falle würde der Grenzwerth 100 nicht überschreiten, während er im letzteren Falle unendlich wäre.

Es sind also zwei wichtige Punkte zu beachten: 1. Dass bei Elektrolyten das Anwachsen der Erniedrigung mit einem Anwachsen der sogenannten Dissociation nur bei sehr schwachen Lösungen zusammenfällt, während bei starken Lösungen die Depression sehr stark zunimmt trotz der Verminderung der Dissociation. 2. Dass, was diese starken Lösungen betrifft, deren Verhalten wohl kaum als eine Folge der Dissociation angesehen werden kann, dass aber dennoch ein allgemeiner Unterschied zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten besteht, ein Unterschied, welcher sogar noch mehr hervortritt, als es bei sehr schwachen Lösungen der Fall ist. Diese Thatsache scheint anzuzeigen, dass die Dissociation nicht die Ursache dieser Unterschiede sein kann, und es sei auch bemerkt, dass dieser Schluss nicht beeinflusst wird durch die Nichtanwendbarkeit des van't Hoff'schen Gesetzes auf starke Lösungen, denn in welcher Richtung auch immer starke Lösungen von diesem Gesetze abweichen, so müsste diese Richtung doch für alle Körper dieselbe sein.

Hrn. Perkin's[1]) letzte Arbeit über die magnetische Rotation der Lösungen von Elektrolyten scheint zu denselben Schlussfolgerungen zu führen trotz Hrn. Ostwald's[2]) Bemühungen, das Gegentheil zu beweisen.

Elektrolyte in wässeriger Lösung geben ungefähr das Doppelte der normalen Werthe für die Rotation, anstatt dass dies jedoch nur bei schwachen Lösungen der Fall wäre, wo der Werth der Dissociation ein beträchtlicher ist, zeigen sie jene Werthe auch in gesättigten und übersättigten Lösungen, in denen die Dissociation in vielen Fällen sehr gering ist. Ferner ist der Werth bei Substanzen, welche sich nur in zwei Ionen zerlegen, beträchtlich grösser als das Doppelte vom normalen Werth, und diejenigen Körper, welche mehr als zwei Ionen enthalten, zeigen keinen höheren Werth als die, welche nur zwei Ionen enthalten. Bei einigen Salzen wie den Nitraten erhalten wir wiederum keine abnorme Rotation, bei anderen wie den Sulfaten zeigt sich nur ein geringes Anwachsen und bei anderen wiederum wie bei den Chloriden erhält man mehr als die doppelten Werthe, obgleich viele dieser verschiedenen Salze einen nahezu gleichen Dissociationswerth besitzen. Endlich hat die Verdünnung, obgleich sie ohne Ausnahme die Dissociation vergrössert, verschiedene Wirkungen auf die magnetische Rotation, in einigen Fällen ist diese Wirkung unmerklich (NaJ, $LiNO_3$, $NaOH$), in anderen verringert sie die Rotation (H_2SO_4), während von den wenigen bekannten Fällen, in denen sie dieselbe vergrössert (HCl, HBr, HJ und $LiFl$) drei derselben zeigen, dass diese Vergrösserung

---

[1]) Perkin, Chem. Soc. Proc. 1890, 141 und Chem. Soc. Trans. 1886, 782 und 1889, 739.

[2]) Ostwald, Chem. Soc. Trans. 1891, 198.

nur bis zu einem gewissen Punkt stattfindet und dass, nachdem ein gewisser Werth erreicht ist, eine weitere Verdünnung keine Wirkung mehr hervorruft, obgleich die Stärke der Lösung an diesem Punkt noch ganz beträchtlich ist, und obgleich die Dissociation noch nicht weiter vorgeschritten ist als zu $^1/_4$ bis $^1/_2$ ihrer ganzen Grösse.

Einige neuere Bemerkungen des Hrn. Ostwald (Zeitschr. Physik. Chem. VIII, 237) veranlassen mich, einige der wirklichen Werthe hinzuzufügen. In Bezug auf seine Kritik der Ergebnisse Perkin's sagt er: Hierzu macht Spencer U. Pickering (Ch. V. 63, 80, 1891) folgende Bemerkung, . . . »und der erstaunlichste Theil der Beweisführung scheint zu sein, dass die annähernd doppelten Rotationen, welche in einzelnen Fällen beobachtet worden sind, als ein Beweis der Dissociation angeführt werden, wo die Beobachtungen an so starken Lösungen gemacht worden sind, dass die Dissociationstheorie dieselben überhaupt als kaum dissociirt betrachtet. Da es sich in diesem Falle um die Lösungen von Halogenwasserstoffsäuren und Halogenmetallen handelt, die auch in concentrirten Lösungen zu den besten Elektrolyten gehören, so erweist dieser Einwand einen solchen Mangel an Fähigkeit oder gutem Willen dieses Herrn, die von ihm bekämpften Anschauungen zu verstehen, dass derselbe sich hierdurch jedes Anspruches begeben hat, weiter in der Frage gehört zu werden. Weitere Aeusserungen desselben werden, als nicht zur Entwickelung der Wissenschaft gehörig, an dieser Stelle keine Berücksichtigung mehr erfahren«.

Es wird mir gewiss erlaubt werden einige Bemerkungen zu machen bezüglich der unduldsamen Art und Weise der Opposition, welche von einem Herrn bewirkt wird, der sein eigner Kritiker, sein eigner Herausgeber und Publicist ist. Es ist jedoch sehr zu bedauern, dass diese Unduldsamkeit ihn veranlasst, nicht nur die Gesetze der Höflichkeit zu ignoriren, sondern auch die Thatsachen nicht richtig wiederzugeben. Unter den Substanzen, welche nach Hrn. Perkin mehr als den doppelten Werth der magnetischen Rotation ergeben, waren die Hydroxyde des Natriums und Kaliums (Chem. Soc. Proc. 1890, 143), Stoffe die schwerlich zu den »Halogenwasserstoffsäuren und Halogenmetallen« gerechnet werden können. Ein Blick auf die folgenden Werthe für den Dissociationszustand (abgeleitet aus den elektrischen Leitvermögen) und der magnetischen Rotation einiger weniger beliebig ausgewählten Substanzen wird jedem zur Genüge die Richtigkeit meiner vorhergehenden Bemerkungen beweisen. Es besteht nicht die geringste ersichtliche Beziehung zwischen den beiden Eigenschaften. Hr. Perkin war so liebenswürdig, mir die Stärke der von ihm benutzten Lösungen anzugeben, da dieselbe sich nicht in der Veröffentlichung erwähnt findet.

Substanz	Dissociationsbetrag	Ueberschuss über die berechnete Rotation.
KCl	67 pCt.	112 pCt.
KJ	64 »	118 »
KNO_3	49 »	0 »
HCl (15.6 pCt.)	44 »	102 »
Na_2SO_4	35 »	14 »
NaCl	33 »	121 »
$NaNO_3$	29 »	0 »
HCl (42 pCt.)	9 »	85 »
KOH	6 »	111 »
NaOH	2 »	142 »

Ganz ähnliche Resultate sind von Hrn. Gladstone[1]) bezüglich des Refractions- und Dispersionsvermögens von Elektrolyten erhalten worden. Einige Elektrolyte geben in wässeriger Lösung abnorm hohe Resultate, andere liefern annähernd normale oder selbst abnorm niedrige Werthe. Die überschüssige Molecularrefraction einiger Elektrolyte wächst mit der Verdünnung, aber andererseits verringert sie sich mit steigender Temperatur, obgleich die Refraction durch Verdünnung sowohl als durch Erhöhung der Temperatur in gleicher Richtung beeinflusst werden müsste, wenn die abnormen Werthe eine Folge der Dissociation wären. Weder Hrn. Perkin's noch Hrn. Gladstone's Arbeit ist genügend weit vorgeschritten, als dass es schon jetzt erlaubt wäre, irgend welche allgemeine Schlüsse aus denselben zu ziehen, aber alles was bisher bekannt geworden ist, scheint darauf hinzudeuten, dass das abnorme Verhalten der Elektrolyte in Bezug auf ihre Rotation, Dispersion und Refraction nicht im Einklang mit der Dissociationstheorie steht, ebensowenig wie ihr abnormes Verhalten in Beziehung auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes, wenn es sich um starke Lösungen handelt.

[1]) Gladstone, Chem. Soc. Trans. 1891, 589 und Brit. Assoc. Rep. 1890, 323 sowie der erscheinende Brit. Assoc. Report.

541. Spencer Umfreville Pickering: Das kryoskopische Verhalten von Rohrzuckerlösungen.

(Eingegangen am 1. October.)

Der Umstand, dass in letzter Zeit so häufig auf die Gefrierpunkte von Rohrzuckerlösungen Bezug genommen worden ist, veranlasst mich, eine Reihe von Bestimmungen zu veröffentlichen, welche ich schon vor einiger Zeit ausgeführt habe und welche ich mit ähnlichen Untersuchungen anderer Substanzen zusammen zu publiciren beabsichtigte. Diese Untersuchungen wurden in der Absicht ausgeführt, festzustellen, in wie weit die Depression regelmässig verlaufe, und ob irgend welche plötzlichen Aenderungen in der Schnelligkeit des Anwachsens derselben, wie solche in anderen Fällen beobachtet worden sind, statthaben. Obgleich solche Aenderungen meines Erachtens bei Elektrolyten in der That vorhanden sind und obgleich ich es nicht als eine Erklärung dieser Thatsache betrachten kann, wenn man sagt, es werde denselben durch die Aenderungen in der Leitfähigkeit Rechnung getragen, so ist es doch besser, Nichtelektrolyte zur Untersuchung zu wählen, denn hier ist eine solche Erklärung nicht möglich. Leider jedoch werden die Aenderungen bei Anwendung von Nichtelektrolyten, falls sie eine Folge der Bildung von Hydraten oder analogen Verbindungen sind, wahrscheinlich nur klein sein im Vergleich mit denen, welche die Elektrolyte zeigen, denn ihre Affinität zu Lösungsmitteln sowie auch ihre Neigung zur Bildung fester Hydrate u. s. w. scheint verhältnissmässig schwach zu sein. Dennoch habe ich in gewissen Fällen einige sehr scharf markirte Aenderungen aufgefunden, obgleich der Rohrzucker nicht hierzu gehört; wenn aber auch die beim Rohrzucker gefundenen Thatsachen für das Vorhandensein solcher Aenderungen nicht hinreichend beweisend sind, so werden sie doch jedenfalls zeigen, dass ihre Existenz wahrscheinlich ist, und dass es sicherlich verfrüht ist, das Vorhandensein einer vollkommenen Regelmässigkeit anzunehmen.

Angewandte Methoden.

Für schwache Lösungen, welche eine 1.4^0 nicht übersteigende Depression zeigen, war die angewandte Methode genau dieselbe wie bei schwachen Schwefelsäurelösungen[1]). Mit jeder Lösung wurden wenigstens zwei Beobachtungen angestellt, und es zeigte sich, dass der »mittlere« Fehler der resultirenden Mittelwerthe, in der gewöhnlichen Weise abgeleitet, fast genau derselbe war wie bei Anwendung der Schwefelsäurelösungen, nämlich 0.00066^0. Derselbe blieb auch in der ganzen Untersuchungsreihe gleich gross.

[1]) Pickering, Chem. Soc. News, 1890, 331.

Tabelle I.

Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch Rohrzucker.

Schwache Lösungen, $C_{12}H_{22}H_{11} = 341.2$.

Zusammensetzung pCt.	Zusammensetzung Moleküle auf 100 H_2O	Gramm-moleküle im Liter	Spec. Gewicht	De-pression	Fehler verglichen mit der Zwei-Curven-Zeichnung	Fehler verglichen mit der Ein-Curven-Zeichnung
0.0529	0.0028	0.0016	1.0002	0.0036°		
0.1064	0.0056	0.0031	1.0004	0.0059		
0.1490	0.0079	0.0044	1.0005	0.0082		
0.1969	0.0104	0.0058	1.0007	0.0107		
0.2459	0.0130	0.0073	1.0008	0.0134		
0.2921	0.0154	0.0086	1.0011	0.0172		
0.3380	0.0179	0.0099	1.0013	0.0199		
0.3940	0.0208	0.0116	1.0015	0.0225		
0.4843	0.0256	0.0142	1.0018	0.0288		
0.5838	0.0309	0.0172	1.0023	0.0339		
0.6803	0.0361	0.0200	1.0027	0.0397		
0.7744	0.0411	0.0228	1.0030	0.0445		
0.8704	0.0462	0.0255	1.0034	0.0510		
0.9705	0.0516	0.0286	1.0038	0.0571		
1.1499	0.0612	0.0339	1.0045	0.0669	+ 0.0015	— 0.0005
1.3857	0.0740	0.0408	1.0053	0.0808	— 0.0015	— 0.0025
1.5464	0.0827	0.0456	1.0060	0.0908	+ 0.0005	— 0.0005
1.7473	0.0936	0.0517	1.0068	0.1033	+ 0.0025	+ 0.0010
1.9355	0.1039	0.0572	1.0076	0.1156	0	— 0.0005
2.4159	0.1305	0.0715	1.0095	0.1432	0	0
2.9060	0.1575	0.0861	1.0113	0.1723	+ 0.0005	0
3.4737	0.1894	0.1033	1.0146	0.2079	0	0
3.8724	0.2121	0.1152	1.0152	0.2328	— 0.0010	— 0.0015
4.3542	0.2395	0.1304	1.0171	0.2645	— 0.0015	— 0.0010
4.8578	0.2688	0.1451	1.0191	0.2956	0	— 0.0045
5.3350	0.2967	0.1597	1.0210	0.3255	0	— 0.0025
5.8171	0.3251	0.1744	1.0229	0.3588	— 0.0005	— 0.0015
6.405	0.3602	0.1925	1.0253	0.3997	— 0.0025	— 0.0025
6.902	0.3901	0.2078	1.0273	0.4326	0	+ 0.0010

Zusammensetzung pCt.	Moleküle auf 100 H_2O	Gramm-moleküle im Liter	Spec. Gewicht	De-pression	Fehler verglichen mit der Zwei-Curven-Zeichnung	Fehler verglichen mit der Ein-Curven-Zeichnung
7.384	0.4196	0.2227	1.0293	0.4669	— 0.0025	0
7.807	0.4457	0.2359	1.0311	0.4956	— 0.0005	+ 0.0015
8.323	0.4779	0.2520	1.0331	0.5322	+ 0.0010	+ 0.0035
8.803	0.5081	0.2665	1.0352	0.5679	0	+ 0.0025
9.7765	0.5704	0.2978	1.0392	0.6384	— 0.0005	+ 0.0010
10.831	0.6394	0.3315	1.0444	0.7181	0	+ 0.0020
11.790	0.7036	0.3620	1.0477	0.7913	0	+ 0.0015
12.669	0.7636	0.3903	1.0513	0.8611	+ 0.0010	+ 0.0015
13.673	0.8337	0.4230	1.0556	0.9446	0	0
14.652	0.9037	0.4551	1.0598	1.0261	— 0.0010	— 0.0010
15.715	0.9814	0.4902	1.0643	1.1183	+ 0.0010	0
16.527	1.0421	0.5172	1.0678	1.1931	+ 0.0015	+ 0.0005
17.539	1.1196	0.5512	1.0723	1.2895	+ 0.0030	+ 0.0020
18.424	1.1888	0.5811	1.0762	1.3724	0	— 0.0010
				Summe	+ 0.0125 — 0.0115	+ 0.0180 — 0.0195
				Durchschnitt	0.00085	0.0129

Die Lösungen wurden in Mengen von etwa 300 ccm hergestellt, indem abgewogene Quantitäten Wasser mit stärkeren Lösungen gemischt wurden; hiervon wurden nie weniger als 50 g angewandt, so dass experimentelle Irrthümer in der Zusammensetzung der Lösungen einen ganz unmerklichen Einfluss auf den Gefrierpunkt haben mussten.

Den constanten Fehler, welcher als eine Folge davon betrachtet werden kann, dass sich stets etwas Wasser von der Lösung absonderte, bevor die endliche Temperatur abgelesen wurde, hatte ich bei der Schwefelsäure bestimmt und zu 5.4 pCt. der Depression gefunden[1]), da ich aber zu derselben Zeit darauf aufmerksam gemacht wurde, dass die von mir angewandte Methode zur Bestimmung dieses Fehlers nicht sehr zufriedenstellend sei, so bestimmte ich denselben noch einmal nach einer anderen Methode. Diese Methode, welche an anderer Stelle beschrieben werden wird, ergab 3.4 pCt.[1]) als Correctionswerth, und diese Zahl habe ich von den in Tabelle I gegebenen experimentellen

---

[1]) Hr. Arrhenius fand 4.4 pCt. Diese Berichte XXIV, 2256.

Werthen abgezogen. Ein etwaiger Fehler darin würde selbstverständlich die relativen mit verschiedenen Lösungen erhaltenen Werthe nicht beeinflussen.

In der Tabelle habe ich die procentische, moleculare und Volumzusammensetzung (m) oder die Anzahl von Grammmolekülen im Liter angegeben, auch die specifischen Gewichte, welche zur Berechnung dieser Zahl nothwendig sind, habe ich beigefügt. Dieselben wurden aus den von Brix und Gerlach bei 17.5° gefundenen Resultaten abgeleitet.

Bei stärkeren Lösungen wurde eine sehr einfache Bestimmungsmethode angewandt, welche mehr eine »Auflösungs«- als eine Krystallisationsmethode ist. Ungefähr 5—10 ccm der Lösung wurden in einem Reagensglas, in welches ein Thermometer und ein kleiner Rührer eingeführt war, theilweile zum Gefrieren gebracht, und dann liess ich die Temperatur so lange steigen, bis das Eis fast ganz verschwunden war; in diesem Augenblick wurde die Temperatur abgelesen. Diese Methode, welche hier als die »kurze« Methode bezeichnet ist, liefert Resultate, deren relative Genauigkeit genau so gut ist als die, welche man durch die langwierige »Auflösungs«-Methode[1]) erzielt obgleich sie wenig und gleichmässig grösser zu sein scheinen als die letzteren, z. B.:

Lösung		Gefrierpunkt nach der »Auflösungs«-Methode	Gefrierpunkt nach der »Kurzen« Methode	Differenz
$CaCl_2$	4.98 pCt.	— 2.414°	— 2.417°	— 0.003°
»	10.43 »	— 6.217	— 6.263	— 0.046
»	17.89 »	— 15.030	— 15.157	— 0.127
$Ca(NO_3)_2$	2.92 »	— 0.788	— 0.827	— 0.039
»	8.77 »	— 2.569	— 2.625	— 0.036
»	17.57 »	— 5.916	— 5.926	— 0.010

Im Vergleich mit den Resultaten der Krystallisationsmethode zeigen sie dieselbe zufriedenstellende Uebereinstimmung, z. B.:

Concentration. Molekül Zucker auf 100 H_2O	Gefrierpunkt nach der »Krystallisations«-Methode	Gefrierpunkt nach der »Kurzen« Methode	Differenz
0.5	— 0.5575°	— 0.580°	— 0.0225°
1.0	— 1.1425	— 1.160	— 0.0172

Diese Differenzen sind geringer als der Fehler, welcher der »kurzen« Methode anhaftet.

Tabelle II enthält die nach dieser Methode erhaltenen Resultate. Jeder der dort angeführten Werthe ist das Mittel von mehreren auf einander folgenden Bestimmungen mit denselben Lösungen, da jedoch

[1]) Pickering, Chem. Soc. Trans. 1890, 335.

diese Lösungen in viel geringerer Quantität hergestellt waren als bei Untersuchung der schwachen Lösungen, so können hier Fehler auftreten, welche hinreichend gross sind, um den Gefrierpunkt zu ändern, und es war daher unzuverlässig, den durchschnittlichen experimentellen Fehler aus den doppelten Beobachtungen abzuleiten. Es wurde daher eine andere Methode angewandt. Die mittleren Resultate bei jeder Lösung wurden aufgezeichnet, die alternirenden, d. h. der erste, dritte und fünfte Punkt u. s w. wurden durch einen Kreisbogen mit einander verbunden, welcher dieselben unmittelbar durchschnitt, und die scheinbaren Fehler der zwei dazwischenliegenden Punkte, verglichen mit diesem Bogen, wurden abgelesen. Der durchschnittliche scheinbare Fehler aller Punkte, auf diese Weise bestimmt, beträgt zwei Drittel des mittleren experimentellen Fehlers, wie die folgenden Betrachtungen zeigen. — In dem Falle, wo alle Fehler genau denselben Werth haben, wird der scheinbare in dieser Weise bestimmte Fehler derselbe sein wie der mittlere Fehler, während in dem Falle, wo der mittlere Fehler sich aus einigen wenigen Fehlern von hohem Werthe und anderen von sehr geringem Werthe zusammensetzt, der scheinbare Fehler doppelt so gross sein wird wie der mittlere Fehler. Man kann sich dies leicht klarmachen, indem man imaginäre Fehler aufzeichnet. In der thatsächlichen Praxis liegen die Resultate zwischen diesen zwei Grenzfällen, und der scheinbare Fehler wird daher einen Werth haben, der zwischen dem mittleren Fehler und dessen doppelten Werth liegt, sagen wir der Fehler wird in der Mehrzahl der Fälle 1.5 mal so gross sein als der mittlere Fehler.

Dass es sich so verhält, habe ich ferner dadurch bewiesen, dass ich eine Reihe von einigen hundert imaginären Versuchsfehlern construirte, indem ich ihren Werth durch Würfel, ihr Vorzeichen durch lothrechte Linien bestimmte; es zeigte sich bei der Prüfung durch die graphische Methode, dass der scheinbare Fehler fast genau 1.5 mal so gross war wie der durchschnittliche Fehler. Die Werthe in einer künstlichen Reihe, wie diese ist, müssen so angeordnet werden, dass der Maximalfehler, welcher häufig genug vorkommt, ungefähr doppelt so gross ist wie der Durchschnittsfehler, und dass auch einige wenige — sagen wir einer unter zwanzig — vorhanden sind, welche dreimal so gross sind wie der Durchschnittsfehler. Die Fehler werden dann denen ähnlich sein, welche sich gewöhnlich in einer Reihe von gut geleiteten Versuchen vorfinden. Diese Einzelheiten können leicht befolgt werden, wenn man die Würfel in geeigneter Weise mit Zahlen markirt. Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man gerade Linien zur Verbindung der abwechselnden Punkte benutzt anstatt der Anwendung von Kreisbogen; der erstere Fall ist anzuwenden, wenn die allgemeine Form der experimentellen Zeichnung nahezu eine gerade Linie ist.

Auf diese Weise wurde der mittlere Versuchsfehler der Resultate in Tabelle II zu 0.023° gefunden. Der Fehler wächst etwas mit der Stärke der Lösungen, da die stärkeren Lösungen zäher sind und daher den genaueren Bestimmungen Schwierigkeiten bieten.

Tabelle II.

Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch Rohrzucker. — Stärkere Lösungen.

Zusammensetzung:			Spec. Gew.	Erniedrigung
pCt.	Moleküle auf 100 H_2O	Grammmoleküle im Liter		
3.47	0.189	0.103	1.0146	0.21°
6.41	0.360	0.193	1.0253	0.40
9.78	0.570	0.298	1.0392	0.65
13.67	0.834	0.423	1.0556	0.95
16.53	1.042	0.517	1.0678	1.23
18.42	1.189	0.587	1.0762	1.37
20.41	1.350	0.649	1.0845	1.58
22.19	1.502	0.711	1.0925	1.77
24.37	1.696	0.788	1.1035	2.02
26.00	1.850	0.846	1.1107	2.13
27.46	1.992	0.899	1.1177	2.33
30.42	2.302	1.009	1.1320	2.71
31.33	2.401	1.043	1.1365	2.82
33.35	2.634	1.120	1.1460	3.13
35.37	2.881	1.197	1.1550	3.47
37.29	3.130	1.274	1.1655	3.81
39.23	3.398	1.350	1.1745	4.22
41.09	3.671	1.426	1.1845	4.60
43.15	3.995	1.506	1.1950	5.07
45.16	4.335	1.596	1.2060	5.65
47.00	4.667	1.675	1.2160	6.11
48.97	5.051	1.762	1.2275	6.76
50.65	5.399	1.835	1.2360	7.38
52.67	5.859	1.926	1.2477	8.06
54.75	6.370	2.023	1.2605	9.02
56.82	6.927	2.118	1.2720	9.93
58.86	7.530	2.213	1.2827	10.90
60.60	8.097	2.296	1.2927	11.69
62.35	8.717	2.383	1.3040	12.72
64.49	9.559	2.488	1.3165	13.80

Prüfung der Resultate.

Wenn man die Resultate mit den stärkeren Lösungen nach ihrer molecularen Zusammensetzung aufzeichnet, so bilden sie nahezu eine gerade Linie bis zu etwa 2.5 Molekülen; darauf senkt sich die Linie beträchtlich abwärts, bis sie bei etwa 5.5 Molekülen oder 7.5° sich nach der entgegengesetzten Richtung zu wenden beginnt. Die bei schwachen Lösungen erhaltenen Resultate zeigen, dass der erste Theil dieser Linie nicht ganz gerade ist, sondern eine gewisse abwärts gerichtete Krümmung zeigt, welche sich bei diesen genaueren Bestimmungen ganz gut verfolgen lässt. In Tabelle III ist die Schnelligkeit des Anwachsens der Depression und die durchschnittliche Moleculardepression für verschieden starke Lösungen gegeben. An keiner Stelle kann man sagen, dass einer dieser beiden Werthe thatsächlich constant sei.

Tabelle III.

Erniedrigung, Schnelligkeit des Anwachsens der Erniedrigung und Moleculardepression des Gefrierpunktes von Wasser durch Rohrzucker.

Moleküle auf 100 H_2O	Erniedrigung	Schnelligkeit des Anwachsens pro Molekül	Moleculare Erniedrigung
Von den Resultaten in Tabelle II.			
0	0°	—	—
0.5 [1])	0.580	1.16	1.160°
1 [1])	1.160	1.16	1.160
1.5	1.745	1.17	1.163
2	2.345	1.20	1.173
2.5	2.950	1.21	1.180
3	3.635	1.37	1.212
3.5	4.350	1.43	1.243
4	5.100	1.50	1.275
4.5	5.885	1.57	1.308
5	6.705	1.64	1.341
5.5	7.535	1.66	1.370
6	8.385	1.70	1.398
6.5	9.250	1.73	1.423
7	10.060	1.62	1.437
7.5	10.855	1.59	1.447
8	11.640	1.57	1.455
8.5	12.355	1.43	1.454
9	13.060	1.41	1.451
9.5	13.725	1.33	1.445

[1]) Für diese verdünnten Lösungen sind die aus den Ergebnissen von Tabelle I abgeleiteten Werthe die sichersten.

Moleküle auf 100 H_2O	Erniedrigung	Schnelligkeit des Anwachsens pro Molekül	Moleculare Erniedrigung
Von den Resultaten in Tabelle I.			
0	0	—	—
0.02	0.0021	1.050	1.050
0.05	0.0550	1.133	1.100
0.1	0.1105 [1]	1.110	1.105
0.2	0.2205	1.100	1.103
0.3	0.3307 [1]	1.102	1.102
0.4	0.4447	1.140	1.112
0.5	0.5575 [1]	1.128	1.115
0.6	0.6724	1.149	1.121
0.7	0.7883	1.159	1.126
0.8	0.9042	1.159	1.130
0.9	1.0215	1.173	1.135
1.0	1.1428	1.213	1.143
1.1	1.2626	1.198	1.148
1.2	1.3872	1.246	1.156

Wenn man die Resultate nach der procentischen oder Volumzusammensetzung aufzeichnet, so bilden sie bei sehr schwachen Lösungen eine sehr ähnliche Linie wie die bei der molecularen Zeichnung; bei stärkeren Lösungen jedoch bilden sie Linien, welche in keinem Theile gerade sind, sondern eine Depression zeigen, welche zuerst allmählich und dann schneller wächst. Bei der Procent-Zeichnung ist keine Neigung bei 7.5^0 bemerkbar, bei der Volum-Zeichnung nur eine sehr geringe Neigung. Die Depression, welche durch Hinzufügen von einem Grammmolekül pro Liter hervorgerufen wird, wächst von 2.0^0 für schwache Lösungen bis zu 10^0, wenn die Stärke 2.5 Moleküle pro Liter erreicht hat.

Bei Prüfung der Linien für starke Lösungen, nach ihrer molecularen Zusammensetzung aufgezeichnet, mit Hülfe eines biegsamen Stabes [2]) erwies es sich als unmöglich, dieselbe in einer Abtheilung zu zeichnen, ohne dass sich der durchschnittliche Fehler der Punkte zu 0.058^0 — 2.5 mal grösser als der experimentelle Fehler — darstellte, und ebenso bei Einreihung der Fehler mit gleichen Vorzeichen in gesonderte Gruppen. Es zeigte sich ein Wechsel in der Krümmung bei etwa 2 oder 2.5 Molekülen, aber nicht bei 5.5 Molekülen, wo eine

[1]) Diese Werthe differiren ein wenig — um 0.0005^0 höchstens — von denen, welche ich in diesen Berichten XXIV, 1588 angeführt habe. Die jetzigen sind die genaueren von beiden. Bei Anführung der früheren sind die Decimalpunkte vor den Zahlen in Columne 1 und 4 von Tabelle IV ausgelassen worden. Diese Auslassung hat schon Hr. Arrhenius erwähnt.

[2]) Pickering, Chem. Soc. Trans. 1890, 68. Hayes, Phil. Mag. 32, 99.

Neigung der Linie auftritt. Wenn man dieselbe in zwei Abtheilungen zeichnet, die bei 2.5 Molekülen zusammentreffen, so betrug der durchschnittliche scheinbare Fehler der experimentellen Punkte 0.0218°, ein Werth, welcher in der That sehr gut mit dem oben abgeleiteten, mittleren Versuchsfehler von 0.023° übereinstimmt. Wurde die Linie in drei Abtheilungen gezeichnet, welche bei 2.5 respective 5.5 Molekülen zusammentreffen, so reducirte sich der durchschnittliche Fehler auf 0.0205°, eine Verminderung, welche so unbedeutend ist, dass sie die Einführung der weiteren Complication eines zweiten Wechsels bei 5.5 Molekülen nicht rechtfertigt[1]). Zu demselben Schluss über das Vorhandensein eines Wechsels der Krümmung bei 2—2.5 Molekülen gelangte ich durch das Studium der Linien, welche entstehen, wenn man die Zeichnung nach der procentischen oder der Volumzusammensetzung entwirft. Es ist jedoch nicht rathsam, die letztere Form der Zeichnung anzuwenden, denn man hat alsdann bei Berechnung der Werthe auf eine zweite Eigenschaft Rücksicht zu nehmen, nämlich auf die specifischen Gewichte, und dieselben sind überdies für die Gefriertemperaturen nicht bekannt.

Da Hr. Arrhenius seine Meinung dahin ausgesprochen hat, dass die von Hrn. Lupton angewandte mathematische Methode »viel gründlicher« sei als die von mir benutzte graphische Methode, so habe ich diese Resultate auch durch die mathematische Methode geprüft und gebe hier die Einzeiheiten wieder. Sie stimmen vollkommen mit den eben erwähnten überein. Obgleich ich die Prüfung, welche sehr langwierig ist, nicht erschöpfend angewandt habe, so habe ich sie doch jedenfalls erschöpfender ausgeführt, als Hr. Lupton in dem von ihm untersuchten Falle gethan hat. Indem ich die experimentell festgestellten Punkte, je drei derselben gleichzeitig, durch eine Reihe von Linien verband, welche dieselben unmittelbar schneiden, fand ich die experimentellen Werthe für Lösungen von einfacher Zusammensetzung — jedesmal 1, 0.5 oder 0.2 Moleküle, wie es sich gerade trifft — und diese Werthe wurden bei den Berechnungen benutzt, um die Arbeit abzukürzen. Wenn n von diesen Werthen vorhanden sind, welche y_1, y_2, y_3 etc., bei den Concentrationen x_1, x_2, x_3 etc. geben, so kann man eine parabolische Gleichung mit vier Constanten aufstellen mit Hülfe der Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\Sigma y &= na + b\Sigma x + c\Sigma x^2 + d\Sigma x^3 \\
\Sigma xy &= a\Sigma x + b\Sigma x^2 + c\Sigma x^3 + d\Sigma x^4 \\
\Sigma x^2 y &= a\Sigma x^2 + b\Sigma x^3 + c\Sigma x^4 + d\Sigma x^5 \\
\Sigma x^3 y &= a\Sigma x^3 + b\Sigma x^4 + c\Sigma x^5 + d\Sigma x^6.
\end{aligned}$$

Die Differenzen zwischen den durch diese Gleichungen gegebenen und den experimentellen Werthen sind in Tabelle IV aufgeführt.

---

[1]) Ein vollständiger Bericht beziehungsweise die Prüfung dieser Ergebnisse durch die graphische Methode wird binnen Kurzem erscheinen in den Phil. Mag.

Tabelle IV.

Gefrierpunkte von Rohrzuckerlösungen.

Differenz zwischen den beobachteten und den nach verschiedenen Gleichungen berechneten Werthen.

Moleküle auf 100 H_2O I.	1 Gleichung II.	2 Gleichungen III.	3 Gleichungen IV.	1 Gleichung V.	1 Gleichung VI.
0.19	— 0.01°	+ 0.01°	+ 0.01°	+ 0.02°	+ 0.01°
0.36	— 0.02	— 0.01	— 0.01	+ 0.02	+ 0.01
0.57	— 0.04	0	0	+ 0.01	+ 0.01
0.83	— 0.04	+ 0.01	+ 0.01	+ 0.01	+ 0.01
1.04	— 0.08	— 0.02	— 0.02	— 0.02	— 0.03
1.19	— 0.05	+ 0.01	+ 0.01	+ 0.01	+ 0.01
1.35	— 0.05	0	0	— 0.01	+ 0.01
1.50	— 0.06	— 0.02	— 0.02	+ 0.02	— 0.02
1.70	— 0.06	— 0.03	— 0.03	— 0.03	— 0.03
1.85	+ 0.02	+ 0.04	+ 0.04	+ 0.04	+ 0.04
1.99	0	+ 0.01	+ 0.01	+ 0.01	— 0.01
2.30	+ 0.03	+ 0.02	+ 0.02	+ 0.08	+ 0.02
2.40	+ 0.05	0	0	+ 0.03	+ 0.03
2.63	+ 0.06	0	0	+ 0.02	+ 0.02
2.88	+ 0.06	— 0.01	0	0	+ 0.01
3.13	+ 0.07	0	+ 0.01	0	+ 0.01
3.40	+ 0.05	— 0.02	— 0.02	— 0.03	— 0.03
3.67	+ 0.06	0	— 0.01	— 0.02	— 0.02
4.00	+ 0.08	+ 0.03	+ 0.02	+ 0.01	0
4.34	+ 0.01	— 0.01	— 0.04	—	— 0.05
4.67	+ 0.03	+ 0.06	+ 0.03	—	+ 0.02
5.05	0	+ 0.03	0	—	+ 0.02
5.40	— 0.07	— 0.01	— 0.03	—	—
5.86	— 0.02	+ 0.08	+ 0.07	—	—
6.37	— 0.06	— 0.02	— 0.03	—	—
6.93	— 0.05	0	— 0.01	—	—
7.53	— 0.13	0	— 0.03	—	—
8.10	+ 0.02	+ 0.09	+ 0.06	—	—
8.72	+ 0.03	— 0.03	— 0.06	—	—
9.56	+ 0.32	— 0.01	+ 0.04	—	—
Summe	+ 0.89	+ 0.39	+ 0.33	+ 0.28	+ 0.22
	— 0.74	— 0.19	— 0.31	— 0.11	— 0.20
Durchschnitt	0.0543	0.0193	0.0213	0.021	0.019

Gleichung für 0 — 9.56 Mol.,
$$y = 1.0344\,x + 0.075414\,x^2 - 0.0030425\,x^3;\quad x = 1 \text{ Mol.}$$
Gleichung für 0 — 2.40 Mol.,
$$y = 0.22487\,x + 0.0017916\,x^2 - 0.0000783\,x^3;\quad x = 0.2 \text{ Mol.}$$
Gleichung für 2.63 — 9.56 Mol.,
$$y = 2.9641 + 1.27417\,x + 0.11855\,x^2 - 0.011591\,x^3;\quad x = 1 \text{ Mol.}$$
Gleichung für 2.63 — 5.40 Mol.,
$$y = 2.9523 + 0.66907\,x + 0.012965\,x^2 + 0.000439\,x^3;\quad x = 0.5 \text{ Mol.}$$
Gleichung für 5.86 — 9.56 Mol.,
$$y = 7.5120 + 0.86030\,x + 0.009123\,x^2 - 0.0002322\,x^3;\quad x = 0.5 \text{ Mol.}$$
Gleichung für 0 — 5.05 Mol.,
$$y = 0.57696\,x - 0.0013915\,x^2 + 0.0010611;\quad x = 0.5 \text{ Mol.}$$
Gleichung für 0 — 4.00 Mol.,
$$y = 0.58128\,x - 0.0035321\,x^2 + 0.0012742;\quad x = 0.5 \text{ Mol.}$$

Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, dass, wenn man nur eine Gleichung zur Darstellung der ganzen Reihe (Columne II) anwendet, der Durchschnitt der scheinbaren Fehler der Punkte 0.0543^0 beträgt, d. h. 2.3 mal so gross ist als der mittlere experimentelle Fehler. Diese Zahl stellt jedoch keineswegs die ganze Grösse dar, um die eine solche Gleichung die Resultate unrichtig wiedergiebt, denn der durchschnittliche Fehler ist nur einer von den in Rechnung zu ziehenden Factoren; die Anordnung der Fehler in Gruppen mit gleichen Vorzeichen und die Zahl der Punkte, welche als ausserordentliche Fehler aufweisend dargestellt werden, bilden andere und wichtigere Bedenken. Ich habe anderen Orts [1]) alle sehr zufriedenstellenden Mittelwerthe, welche diesen Factoren Rechnung tragen, formulirt, bin jedoch der Ansicht, dass der gesammte Fehler dieser Darstellungsmethode in einer Gleichung mindestens 100 mal grösser ist als derjenige der Darstellung in zwei Curven. Diese Wiedergabe in zwei Curven, welche einen Wechsel der Krümmung bei 2.5 Molekülen (Columne III) enthält, liefert einen durchschnittlichen scheinbaren Fehler von 0.019^0, welcher sehr gut mit dem bekannten Versuchsfehler, 0.023^0, übereinstimmt, und hier sind die Fehler mit entgegengesetzten Vorzeichen durchweg gleichmässig vertheilt. Ueberdies bewirkt die Einführung eines zweiten Wechsels bei 5.5 Molekülen (Columne IV) keine merkliche Aenderung dieses Fehlers [2]).

Beide Methoden führen also zu den gleichen Resultaten: Eine einzige Curve vermag nicht die Resultate wiederzugeben, ohne dass

---

1) Phil. Mag.

2) Es findet in der That ein geringes Anwachsen des Fehlers statt, welches jedoch eine Folge der Thatsache ist, dass nicht alle experimentellen Punkte zur Ableitung der Gleichungen benutzt wurden. Aus demselben Grunde ist auch die Summe der negativen und positiven Fehler nicht immer ganz gleich, wie es sonst der Fall sein würde.

ein Fehler eingeführt wird, welcher viel grösser ist als der bekannte experimentelle Fehler; die Einführung eines Wechsels der Krümmung bei 2.5 Molekülen bewirkt eine beträchtliche Verminderung des Fehlers und macht denselben mit dem experimentellen Fehler übereinstimmend; die Einführung irgend einer weiteren Complication jedoch ruft nur eine geringe oder gar keine weitere Verminderung hervor und ist daher nicht zu rechtfertigen.

Columne V und VI zeigen, dass eine einzige Gleichung von dieser Form die weit jenseits von 2.5 Molekülen liegenden Resultate nicht darzustellen vermag. Es ist wahr, dass das Anwachsen der durchschnittlichen Fehler nicht sehr gross ist — 0.021^0 und 0.019^0 gegen 0.015^0 beziehungsweise 0.013^0 verglichen mit den Fehlern in derselben Lage der in zwei Curven gezeichneten Figur —, aber die Anordnung der Vorzeichen zeigt deutlich die Nichtanwendbarkeit der Zeichnung; denn in Columne VI haben wir zuerst vier positive Differenzen, die nächsten fünf sind mit einer Ausnahme negativ und die folgenden sieben mit einer Ausnahme positiv; wenn also bei nur 3 von 22 Differenzen die Vorzeichen geändert werden (und bei diesen dreien sind die Fehler von sehr geringer Grösse: 0.01, 0.01 und 0), so ordnen sich sämmtliche Differenzen mit gleichen Vorzeichen in Gruppen ein, genau so wie es der Fall sein würde, wenn man eine einzige Curve mit vier Constanten durch die Zweicurvenfigur, welche, wie ich glaube, die Resultate bilden, zöge.

Der Wechsel der Krümmung bei 2.5 Molekülen ist jedoch nicht derartig, dass ich ihn als sehr scharf markirt betrachten möchte, denn seine Lage kann man nicht sehr genau bestimmen, und es ist möglich, die Punkte auf jeder Seite derselben auf eine beträchtliche Entfernung hin durch eine einzige Gleichung oder Curve darzustellen. Es lässt sich erwarten, dass dies der Fall sein müsse; eine Gleichung wie die hier benutzte kann zur Darstellung von beliebigen 4 Punkten mit absoluter Genauigkeit verwendet werden, und sie wird wahrscheinlich ohne grossen Fehler die doppelte Anzahl von Punkten darstellen, wenn der Wechsel der Krümmung, welchen wir zu überbrücken versuchen, nicht sehr markirt ist. In dem vorliegenden Beispiel können wir den Krümmungswechsel durch eine einzige Gleichung von 1.5 bis zu 4.0 Molekülen überbrücken [1]), aber nicht weiter, ohne dass der durchschnittliche Fehler der Punkte über die Grenzen hinaus anwächst, welche durch den Versuchsfehler bezeichnet sind. Aber eine

[1]) Die Fehler der Punkte für Lösungen, welche schwächer sind als 0.05 Moleküle, sind ausgelassen, da die Wiedergabe dieser Punkte ein Diagramm von anderem Maassstabe als das, welches für die übrige Figur angewandt wurde, erfordert haben würde.

solche Darstellung würde sich aus zwei Gründen nicht rechtfertigen lassen; wir würden die ganze Figur durch 3 statt durch 2 Curven darzustellen haben, und wir sind verpflichtet, die möglichst einfachste Darstellung zu wählen, welche mit dem Versuchsfehler in Uebereinstimmung ist, so lange nicht specielle Gründe für das Gegentheil vorhanden sind; unsere Darstellung muss bei Null beginnen, und wir würden nicht berechtigt sein, bei 1.5 Molekülen einen Wechsel eintreten zu lassen, wie es diese Dreicurvenzeichnung thun würde, wenn alle Resultate von 0—2.5 Molekülen sich vollkommen ohne irgend einen Wechsel darstellen lassen.

Die genaueren Resultate, welche mit schwachen Lösungen erhalten werden, zeigen bei ihrer Untersuchung nach der graphischen Methode einen Wechsel bei etwa 0.6 Molekülen oder 0.65°, indem die Linie aus zwei Curven von ähnlicher Gestalt zu bestehen scheint, welche unter einem bestimmten Winkel an diesem Punkte zusammentreffen. Der Wechsel der Krümmung ist gering und würde natürlich bei den weniger genauen und weniger zahlreichen Bestimmungen, welche früher in Betracht gezogen wurden, unmerklich sein. Die Zweicurvenzeichnung stellt den scheinbaren Fehler der Punkte etwas grösser dar — ungefähr 1.5 mal so gross — als der Versuchsfehler ist (vorletzte Columne in Tabelle I), während die Eincurvenzeichnung ihn zweimal so gross als den experimentellen Fehler erscheinen lässt, und eine so schlechte Anordnung der gleichen Vorzeichen giebt, dass diese Zeichnung sich offenbar nicht rechtfertigen lässt[1]). Die Anordnung der Zeichen bei Anwendung der Zweicurvenzeichnung ist nicht ganz so gut, wie sie sein sollte, und ich halte es für möglich, dass hier eine andere Unregelmässigkeit statt hat, welche zu subtil ist, um durch die vorliegenden Bestimmungen mit Sicherheit erkannt zu werden, denn die Zeichnung, welche die Mehrzahl der Punkte von 0 bis 0.5 Moleküle am besten wiederzugeben scheint, fällt unter fast alle Punkte von 0 bis 0.05. Die Werthe für die Moleculardepression, welche schon in Tabelle II gegeben sind, zeigen ein ähnliches Resultat, ein Anwachsen bis zu 0.1 Molekül, langsame Abnahme bis 0.3 Moleküle und wiederum ein Anwachsen.

Es würde voreilig sein, so geringe Wechsel als Beweis für das Vorhandensein von Unregelmässigkeiten anzusehen, aber sie sind genügend, um zu zeigen, dass selbst bei äusserst verdünnten Lösungen dieses typischen Nichtelektrolyten einiger Zweifel obwalten muss hinsichtlich des Vorhandenseins einer vollständigen Regelmässigkeit. Bei stärkeren Lösungen andererseits ist der Beweis für eine Unregel-

---

[1]) Die Formel, in welcher $y = 1.76225 + 0.54830x + 0.029802x^2 - 0.0014124x^3$ und $x = 5$ Moleküle ist.

nässigkeit ein starker, wir müssten jedoch gleichzeitig andere Eigenchaften prüfen, ehe wir mit Sicherheit behaupten könnten, dass das Vorhandensein und die Lage der zwei angeführten plötzlichen Krümnungswechsel absolut bewiesen seien.

542. Th. Curtius: Neues vom Stickstoffwasserstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 21. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Untersuchungen über Stickstoffwasserstoffsäure haben dadurch, dass einer meiner Schüler bei der Darstellung der wasserfreien Säure schwer verletzt wurde, bedeutende Verzögerung erfahren[1]. Es musste sich zunächst darum handeln, Methoden zu finden, um die Verbindungen dieser merkwürdigen Substanz gefahrlos darstellen zu können, wenigstens diejenigen Verbindungen, deren Handhabung selbst ungefährlicher Natur ist. Dahin gehören vor allem das Ammoniumsalz und die Diammoniumsalze des Stickstoffwasserstoffs: N_4H_4; N_5H_5 und N_8H_6; ferner die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure mit Alkalimetallen und Metallen der alkalischen Erden.

Diese Methoden mussten so gewählt werden, dass die Darstellung der freien Säure unter allen Umständen umgangen wurde.

In der nachfolgend beschriebenen Weise wurde dieses erreicht.

Stickstoffalkalimetalle entstehen:

1) Aus den Nitrosohydrazinen resp. den aus diesen durch Wasserabspaltung spontan hervorgehenden Azoimiden durch Einwirkung von Alkalien in alkoholischer Lösung.

2) Aus einer ganz neuen Klasse von organischen Verbindungen, welche drei Stickstoffatome als offene, unverzweigte Kette enthalten, und als Derivate des dem Kohlenwasserstoff Propylen $CH_3 - CH = CH_2$ entsprechenden Stickstoffwasserstoffs $NH_2 - N = NH$ zu betrachten sind.

Darstellung von Stickstoffnatrium aus Benzoylazoimid.

Nach den Untersuchungen von Curtius und Struve[2] wird Benzoëäther durch Hydrazinhydrat im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CO_2 . R + N_2H_4, H_2O = C_6H_5CO . NHNH_2 + ROH + H_2O$$

[1] Journ. f. prakt. Chemie [2] 43, 207. Diese Berichte XXIII, 3023.

[2] Siehe Struve: »Ueber das Benzoylhydrazin und seine Derivate«, Inauguraldissertation, Kiel 1891.

fast quantitativ in Benzoylhydrazin $C_6H_5CONHNH_2$ übergefüh[illegible] Aus Letzterem entsteht, wie ich schon früher mitgetheilt habe, durch Einwirkung von Natriumnitrit und Eisessig nach der Gleichun[illegible]

$$C_6H_5CONHNH_2 + NO_2H = C_6H_5CON_3 + 2H_2O$$

Benzoylazoimid $C_6H_5CON_3$ in berechneter Menge.

Benzoylazoimid wird in dem gleichen Gewichte absoluten Alkoho[illegible] gelöst, dazu ein Atom Natrium, in wenig absolutem Alkohol aufgelös[illegible] gegeben und das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade digeri[illegible]

Es entsteht im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CON_3 + C_2H_5ONa = C_6H_5CO_2C_2H_5 + N_3Na$$

Benzoëäther und Stickstoffnatrium.

Auf Zusatz von Aether fällt Letzteres fast in berechneter Men[illegible] aus, nachdem ein Theil schon aus der erkalteten alkoholischen Lösu[illegible] auskrystallisirt ist. Das Filtrat wird destillirt, und so fast die b[illegible] rechnete Menge Benzoëäther wieder gewonnen, welche von Neue[illegible] in das Ausgangsmaterial, Benzoylhydrazin, übergeführt wird. Das [illegible] erhaltene Stickstoffnatrium ist rein.

Darstellung von Stickstoffammonium aus dem sogenannten Nitrosohippurylhydrazin [1]).

Ebenso bequem ist die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsal[illegible] aus dem früher von mir dargestellten Einwirkungsproduct von sa[illegible] petriger Säure auf Hippurylhydrazin [2]). Der Körper wurde als Nitr[illegible] sohippurylhydrazin aufgefasst, ist aber eine Diazoverbindung von d[illegible] Zusammensetzung:

$$C_6H_5CONHCH_2CO.NH-N=N.OH.$$

Diese Substanz lässt sich nicht unter Wasserabspaltung i[illegible] Hippurylazoimid überführen. Löst man dieselbe aber in Alkohol a[illegible] und sättigt die Flüssigkeit mit Ammoniakgas, so zerfällt sie quantitat[illegible] im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CONHCH_2CO.NH.N_2OH + 2NH_3$$
$$= \underset{\text{Hippuramid}}{C_6H_5CONHCH_2CONH_2} + N_3.NH_4 + H_2O$$

in Hippuramid und Stickstoffammonium.

Dieses Diazohippuramid gewinnt man aus Hippursäureester [illegible] berechneter Menge [1]). Ein Pfund des Körpers wird in einem 2-Lite[illegible] kolben mit 600 g 85proc. Alkohols übergossen, unter Kühlung Am[illegible] moniakgas bis zur Sättigung eingeleitet, 24 Stunden stehen gelasse[illegible]

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3023.

[2]) Diese Berichte loc. cit.

ıd die Flüssigkeit am Rückflusskühler gekocht, bis kein Ammoniak ɘhr entweicht. Nach 12stündigem Abkühlen wird die ausgeschiedene rystallmasse abgesaugt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen. us dem alkoholischen Filtrat fällen 4 Vol. Aether gegen 70 pCt. s entstandenen Stickstoffammoniums in völlig reinem Zustande s weisses Pulver. Den Rest der Stickstoffwasserstoffverbindung ınn man durch Umkrystallisisiren des Hippuramids aus Wasser und ereinigung der Mutterlauge mit den ätherisch-alkoholischen Filtraten, s Blei- Silber-, oder Quecksilberoxydulsalz leicht gewinnen. Die erarbeitung dieser Schwermetallsalze ist aber mit grosser Gefahr ɪrknüpft.

Das ausgefällte Stickstoffammonium wird mit Aether gewaschen ıd an der Luft getrocknet; das reine Hippuramid durch Kochen it Hydrazinhydrat in Hippurylhydrazin unter Ammoniakentwicklung ırückgeführt.

$$C_6H_5CONHCH_2CONH_2 + N_2H_4H_2O = C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2 + NH_3 + H_2O.$$

Diazohippuramid,

$$C_6H_5CONHCH_2CONH - N = N - OH.$$

Ich werde über diesen merkwürdigen Körper in Gemeinschaft ıit Herrn Lang demnächst ausführlich berichten. Hier nur soviel: Diazohippuramid ist eine der reactionsfähigsten Substanzen, welche ir je begegnet ist. Es verbindet sich mit den Repräsentanten fast ller organischen und anorganischen Körperklassen, zum Theil schon ı der Kälte, und zwar in zweierlei sehr verschiedener Weise:

1) Entweder wird Stickstoffwasserstoff abgespalten (Einwirkung ɔn Alkalien, Ammoniak, Anilin, Toluylendiamin, Diamid, Phenyl- ʏdrazin),

2) oder es entweicht Stickstoff (Einwirkung von Wasser, Alkohol, alogenalkylen, Aldehyden, Halogenen, Acidylhydrazinen).

Tritt Stickstoffwasserstoff aus, so wird am Hippuryl eine ɩffinität frei, welche durch das Radical des eingreifenden Körpers ɘfriedigt wird, z. B.

$$\text{(Hipp.)} - NHN_2.OH + \underset{\text{Anilin}}{2NH_2C_6H_5} = \underset{\text{Hippurylanilid}}{\text{(Hipp.)}NHC_6H_5} + \underset{\text{Stickstoffwasserstoffanilin}}{N_3HNH_2C_6H_5} + H_2O$$

$$\text{oder (Hipp.)}NHN_2OH + \underset{\text{Diamid}}{2N_2H_4} = \underset{\text{Hippurylhydrazin}}{\text{(Hipp.)}NHNH_2} + \underset{\text{Stickstoffdiammonium}}{NH_3H.N_2H_4} + H_2O$$

ɩleichzeitig wird stets ein Molekül Wasser abgespalten.

Tritt dagegen Stickstoff bei der Reaction aus, so entstehen Körper, welche sich vom Hippuramid durch Ersatz eines Wasserstoffatomes der Amidogruppe ableiten, z. B.

$$(Hipp.) - NHN_2OH + C_2H_5OH = N_2 + (Hipp.) - NHOC_2H_5 + H_2O$$

$$\text{oder } (Hipp.) - NHN_2OH + C_6H_5CONHNH_2 = N_2 + (Hipp.)\,NHNHNHCOC_6H_5 + H_2O$$

gleichzeitig wird auch hier, wie man sieht, ein Molekül Wasser abgespalten.

Ganz besonderes Interesse verdienen nun diejenigen Derivate, welche im Sinne der zuletzt angeführten Gleichung durch Einwirkung von primären Acidylhydrazinen auf Diazohippuramid entstehen. Diese Körper sind als symmetrische Bisacidylderivate des in freiem Zustande noch unbekannten Triamids, $NH_2 . NH . NH_2$, zu betrachten. Die Analysen, die Entstehungsweise und das Verhalten dieser Substanzen lässt es nicht mehr zweifelhaft erscheinen, dass sich in diesen Körpern eine offene unverzweigte Kette von drei Imidogruppen befindet, welche beiderseitig mit Radicalen verknüpft sind. Diese Substanzen besitzen aber so grosse Beständigkeit gegen Alkalien oder Mineralsäuren, dass es bisher noch nicht gelungnn ist, die Säureradicale abzuspalten und den Stickstoffwasserstoff N_3H_5 in Freiheit zu setzen. Es ist aber kaum mehr zweifelhaft, dass weitere Versuche zum Ziel führen werden, über welche seinerzeit berichtet werden wird.

Salze der Stickstoffwasserstoffsäure.

Stickstoffsilber N_3Ag[1]).

Von diesem Salz, dessen Silbergehalt schon früher festgestellt wurde, ist es jetzt trotz der eminent explosiven Eigenschaften des Körpers gelungen, eine Stickstoffbestimmung durch Verbrennen in einer langen Schicht Kupferoxyd auszuführen.

0.1076 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 26.0 ccm Stickstoff bei 6° und 738.5 mm; entsprechend 0.03077 g Stickstoff bei 0° und 760 mm.

	Berechnet für N_3Ag		Gefunden
N	14	28.00	27.65 pCt.

Der Versuch gelang nur einmal; bei weiteren wurde das Rohr jedesmal trotz der sorgfältigsten Vertheilung der Substanz zerschmettert.

Stickstoffsilber löst sich in Ammoniak auf und krystallisirt beim Verdunsten der ammoniakalischen Flüssigkeit in centimeterlangen, fast farblosen, furchtbar explosiven Nadeln. Die Krystalle

1) Diese Berichte loc. cit.

explodiren zuweilen schon beim Zerbrechen. Diese Verbindung ist wahrscheinlich das Silbersalz selbst, nicht eine Ammoniumdoppelverbindung; denn die beschriebenen Nadeln sind in Wasser ganz unlöslich und scheiden sich aus der Flüssigkeit erst dann aus, wenn der Ammoniakgeruch verschwunden ist.

Stickstoffquecksilberoxydul (Stickstoffcalomel N_3Hg).

Dieser Körper ist in Wasser ganz unlöslich, wie das Silbersalz. Will man aus Mutterlaugen Stickstoffwasserstoff gewinnen, so fällt man dieselben am besten mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, saugt ab und wäscht mit Wasser gut aus. Das Salz hat nämlich den Vorzug vor dem Silbersalz, dass es neben grosser Haltbarbeit nicht so empfindlich gegen Stoss ist und namentlich auch einer höheren Temperatur zur Entzündung bedarf, wie die Bleiverbindung, welch letztere ausserdem in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Das gefällte Quecksilbersalz bildet mikrokrystalline, anisotrope Nädelchen, welche sich am Lichte gelb färben, ohne weitere Veränderung zu erleiden.

0.3866 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 55.4 ccm Stickstoff bei 11.5° und 758.5 mm; entsprechend 0.0669 g Stickstoff bei 0° und 760 mm.

0.3057 g Substanz gaben mit Schwefelwasserstoff in wässeriger Suspension behandelt 0.2936 g Schwefelquecksilber; entsprechend 0.2531 g Quecksilber.

	Berechnet für N_3Hg		Gefunden
Hg	200	82.65	82.72 pCt.
N_3	42	17.35	17.31 »
	252	100.00	100.03 pCt.

Stickstoffcalomel bildet mit Ammoniakwasser übergossen, eine schwarze unlösliche Verbindung.

Stickstoffblei: N_6 . Pb.

Fällt aus der Natrium- oder Ammoniumsalzlösung auf Zusatz von Bleiacetat; der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Man saugt ab und wäscht häufig mit Wasser aus.

I. 0.1157 g Substanz gaben mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft 0.1209 g $PbSO_4$; entsprechend 0.0826 g Blei.

II. 0.1592 g Substanz gaben mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft 0.1665 g $PbSO_4$; entsprechend 0.1137 g Blei.

	Berechnet für PbN_6		Gefunden I.	Gefunden II.
Pb	207	71.13	71.33	71.40 pCt.

Stickstoffblei ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser viel schwerer löslich als Chlorblei. Nach oberflächlichen Versuchen löst sich in einem Liter siedenden Wassers etwa ein

halbes Gramm Substanz auf. Nach dem Erkalten der Lösung erscheint der Körper in centimeterlangen, glänzenden, farblosen Nadeln, welche dem des Chlorbleies täuschend ähnlich sind, aber schon bei ganz gelindem Erwärmen mit furchtbarer Gewalt explodiren. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird das Bleisalz sehr allmählich unter Abscheidung einer Bleiverbindung zersetzt, welche nicht mehr explosiv ist. Durch einen übergehaltenen Glasstab, an welchem sich ein Tropfen Silbernitratlösung befindet, lässt sich deutlich erkennen, dass Stickstoffwasserstoff sich verflüchtigt. Der Tropfen wird unter Ausscheidung von Stickstoffsilber getrübt. Stickstoffblei löst sich leicht in warmer Essigsäure und wird dabei allmählich unter Stickstoffwasserstoffentwickelung zersetzt. In concentrirtem wässerigem Ammoniak ist es unlöslich.

Stickstoffnatrium, N_3Na.

Stickstoffnatrium wurde durch Neutralisiren der freien Säure mit Natronlauge oder durch Zusatz von Natronhydrat zum Ammoniumsalz und Eindampfen auf dem Wasserbade hergestellt. Am bequemsten gewinnt man, wie oben angegeben wurde, das Salz durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Benzoylstickstoff in alkoholischer Lösung.

$$C_6H_5CON_3 + C_2H_5ONa = N_3Na + C_6H_5CO_2C_2H_5.$$

Das Salz lässt sich aus Wasser umkrystallisiren oder durch Alkohol aus der wässerigen Lösung ausfällen. Um den Stickstoffgehalt des Körpers volumetrisch zu bestimmen, ist es nöthig, die Verbindung mit chromsaurem Blei gemischt zu verbrennen; sonst erhält man zu wenig Stickstoff.

I. 0.0988 g Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 55.2 mm Stickstoff bei 18° und 762 mm; entsprechend 0.0639 g Stickstoff bei 0° und 760 mm.
0.2600 g Substanz gaben mit Schwefelsäure eingedampft 0.2833 g Na_2SO_4; entsprechend 0.0917 g Natrium.

II. 0.1074 g Substanz gaben mit Schwefelsäure eingedampft 0.1180 g Natriumsulfat; entsprechend 0.0393 g Natrium.

	Berechnet für N_3Na		Gefunden I.	Gefunden II.	
N_3	42	64.62	64.70	—	pCt.
Na	23	35.38	35.29	35.62	»
	65	100.00	99.99	—	pCt.

Stickstoffnatrium ist in Wasser leicht löslich, in Aether wie in Alkohol unlöslich. Es besitzt schwach alkalische Reaction und schmeckt sehr salzig. Es explodirt nicht mehr durch Schlag, wohl aber durch Erhitzen bei verhältnissmässig sehr hoher Temperatur.

Dabei verbrennt es mit glänzend gelbem Licht unter schwacher Detonation. Es ist weder flüchtig noch hygroskopisch und wird durch Eindampfen seiner wässerigen Lösung nicht verändert.

Stickstoffammonium, N_4H_4.

Dieses Salz wird, wie oben beschrieben wurde, unmittelbar durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Diazohippuramid mit Ammoniakgas dargestellt:

$$C_6H_5CONHCH_2CONHN_2OH + NH_3 = C_6H_5CONHCH_2CONH_2 + N_4H_4 + H_2O.$$

Aus dem alkoholischen Filtrat fällt Aether reines Stickstoffammonium. Man kann diese Verbindung aus siedendem Alkohol umkrystallisiren. Stickstoff und Wasserstoffgehalt wurden gemeinsam durch Verbrennen mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrom bestimmt. Das gebildete Wasser wurde im Chlorcalciumrohr absorbirt. Wegen der grossen Flüchtigkeit der Substanz muss man ausserordentliche Vorsicht anwenden. Aber selbst, wenn man sehr langsam vollständig trockene Kohlensäure durch den Apparat leitet, erhält man häufig zu wenig Stickstoff.

Versucht man Stickstoffammonium im Luftstrom bei Gegenwart von Kupferoxyd zu verbrennen, so wird der Apparat jedesmal unter furchtbarer Detonation zerschmettert. Durch $^1/_{10}$ g Substanz wird ein Platinschiffchen bis auf wenige flachgedrückte Splitter zerstört. Zunächst sublimirt die Verbindung sehr schön aus dem Schiffchen in das kältere Verbrennungsrohr. Durch stärkere Wärmezufuhr verwandelten sich die Kryställchen in gelbe Tröpfchen. Sobald letzterer Moment eingetreten ist, erfolgt wenige Augenblicke später jedesmal die Explosion. Es ist nicht undenkbar, dass durch Oxydation sich hier zunächst die Verbindung N_6 bildet, welche dann so äusserst heftig explodirt.

0.1297 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 18° und 757 mm 104.4 ccm Stickstoff und 0.0826 g Wasser; entsprechend 0.1201 g Stickstoff bei 0° und 760 mm und 0.0092 g Wasserstoff.

Berechnet auf: N_4H_4			Gefunden
N_4	56	93.33	92.70 pCt.
H_4	4	6.67	7.08 »
M	60	100.00	99.78 pCt.

0.2200 g gaben in wässriger Lösung mit Platinchlorid gefällt nach dem Glühen 0.3519 g Platin; entsprechend 0,0616 g Ammoniak.

Berechnet auf: $N_3H.NH_3$			Gefunden
NH_3	17	28.33	28.00 pCt.

Stickstoffammonium wird durch Aether aus alkoholischer Lösung als schneeweisses Pulver gefällt, welches aus winzigen, anisotropen Nädelchen besteht. Kocht man dieses Pulver mit absolutem Alkohol einige Zeit am Rückflusskühler, so geht alles in Lösung. Nach dem Erkalten scheidet sich die Substanz in derben, farblosen grossen Blättern aus, welche aus treppenförmig oder fächerförmig gruppirten Krystallindividuen bestehen. In dieser Gestalt sieht die Verbindung dem Chlorammonium täuschend ähnlich. Dieselbe krystallisirt aber nicht im regulären System. Aus Wasser gewinnt man beim Eindunsten im Vacuum grosse, wasserhelle Prismen, welche an der Luft trübe werden. Stickstoffammonium reagirt schwach alkalisch, ist nicht hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und 80procentigem Weingeist, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether oder Benzol. Der Körper zeichnet sich durch seine ungemein grosse Flüchtigkeit aus, sowohl mit Alkohol oder Wasserdämpfen, als auch beim Aufbewahren für sich. Beim Liegen an der Luft verschwindet die im Uebrigen unveränderte Substanz allmählich vollständig. Durch gelindes Erwärmen im Reagensrohr auf wenig mehr als 100^0 lässt sich der Körper genau wie Chlorammonium von einer Stelle zur anderen sublimiren. Man gewinnt ihn so in kleinen blitzenden Prismen. Durch schnelles Erhitzen im offenen Reagensrohr explodirt er dagegen äusserst heftig.

Stickstoffdiammonium, N_5H_5 (Diammoniummonazid).

Diamid sollte sich mit einem oder zwei Molekülen Stickstoffwasserstoffsäure zu den Salzen N_5H_5 und N_8H_6 vereinigen. Es ist mir aber bis jetzt nur gelungen die Verbindung N_5H_5 herzustellen. Man gewinnt sie durch Uebergiessen von Stickstoffammonium mit einem Molekül Hydrazinhydrat und Eindunsten auf einer flachen Schaale im Exsiccator in berechneter Menge. Ferner wurde sehr concentrirte wässrige Stickstoffwasserstoffsäure, dargestellt durch Destilliren von 60 g Stickstoffblei mit verdünnter Schwefelsäure und Wasserdampf, mittelst Hydrazinhydrat solange versetzt, bis Lakmus stark gebläut wurde und hierauf die Lösung über Kali und Schwefelsäure sich selbst überlassen. Auch hier krystallisirte die Verbindung N_5H_5 aus an Stelle des erwarteten N_8H_6, während Stickstoffwasserstoff sich zum Theil verflüchtigte und von dem unter der Glocke befindlichen Aetzkali absorbirt wurde. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisirt.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom explodirte das Salz jedesmal mit äusserster Heftigkeit. Aber auch der Stickstoff liess sich nicht volumetrisch durch Verbrennen des Körpers im Kohlensäurestrom mit Kupferoxyd ermitteln, da bei dem Verdrängen der Luft jedesmal ein grosser Theil der Substanz sich verflüchtigte. Die Ver-

bindung wurde daher in Wasser gelöst, und unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure mit salpetersaurem Silber der Gehalt an Stickstoffwasserstoff als Stickstoffsilber niedergeschlagen.

Das Abwiegen der äusserst hygroskopischen Substanz geschieht in geschlossenem Röhrchen. Das gefällte Stickstoffmetall wurde auf einem gewogenen, durchlöcherten Porzellantiegel abgesaugt und vorsichtig bei 100° getrocknet.

0.4949 g über Schwefelsäure und Kalilauge getrocknete Substanz gaben nach dem Fällen mit Silbernitrat 0.9727 g AgN_3; entspr. 0.2818 g Stickstoffwasserstoff.

	Berechnet auf:	$N_3H . N_2H_4$	Gefunden
N_3H	43	57.35	56.95 pCt.

Es wurde versucht aus dem salpetersauren Filtrat vom Stickstoffsilber die Base, welche an die Säure gebunden war, durch vorsichtigen Zusatz von Benzaldehyd auszuschütteln. Sobald man aber zuviel von letzterem Mittel zufügt, löst sich ein Theil des entstandenen Benzalazins in der benzaldehydhaltigen Flüssigkeit wieder auf, so dass man eine geringere Menge an Diamid findet, als der ermittelte Säuregehalt des Salzes erfordert.

Stickstoffdiammonium (Diammoniummonazid) N_5H_5 krystallisirt in zollgrossen, derben, glasglänzenden, anisotropen Prismen, welche gegen 50° schmelzen, an der Luft nach kurzer Zeit zerfliessen und sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, noch leichter mit Wasser- oder Alkoholdämpfen vollständig verflüchtigen. In siedendem Alkohol ist der Körper schwer löslich. Er krystallisirt daraus in glänzenden Blättern. Die Krystalle brennen mit rauchender, wenig gelb gefärbter Flamme ruhig ab, ohne Spuren von Rauch oder Rückstand zu hinterlassen, wenn man dieselben mit einer Flamme anzündet. Metallflächen auf welchen die Verbrennung vor sich geht, werden durch die reducirende Kraft des sich entwickelnden glühenden Wasserstoffgases von jeder Spur Oxyd gesäubert und erscheinen wie polirt.

Durch schnelles Erhitzen an der Luft, oder durch Berühren mit einem weissglühenden Draht, oder durch Entzündung mittelst detonirender Stickstoffmetalle oder Knallsalze tritt furchtbare Explosion ein. Auch im feuchten zerflossenen Zustande blieben diese explosiven Eigenschaften wesentlich erhalten.

Für ausgezeichnete Hülfe bei diesen gefahrvollen Untersuchungen bin ich Herrn Dr. H. Lang zu besonderem Dank verbunden.

543. Martin Freund und Franz Schönfeld: Ein neues Nonylamin und sein Verhalten gegen salpetrige Säure.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakol. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 22. October.)

Wenn man die Resultate zusammenstellt, zu welchen die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine der Fettreihe geführt hat, so zeigt es sich, dass der Verlauf der Reaction nicht immer gleichartig ist.

Propyl- und N-Butylamin liefern neben den entsprechenden, primären Alkoholen die Isomeren secundärer Natur, deren Auftreten durch intermediäre Bildung von Aethylenkohlenwasserstoffen erklärt worden ist [1]).

Der Uebergang von secundärem Butylamin [2]), $(CH_3)_2 . CH . CH_2 NH_2$ in Trimethylcarbinol, $(CH_3)_3 . C-OH$, lässt sich in gleicher Weise deuten.

In der fünften Kohlenstoffreihe ist bisher nur das Trimethylcarbinamin,

$$(CH_3)_3 . C . CH_2NH_2 ,$$

von Freund und Lenze [3]) untersucht worden. Wider alles Erwarten hat es sich dabei ergeben, dass sich diese Verbindung in Amylenhydrat

$$\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CH_3 . CH_2 \end{matrix} \!\!> C-OH$$

verwandelt, eine Reaction, welche nur auf molecularer Umlagerung beruhen kann.

In der sechsten Reihe ist das N-Hexylamin, $CH_3 . (CH_2)_5 NH_2$, von Frentzel [4]), das ψ-Hexylamin, $(C_2H_5)_2 . CH . CH_2NH_2$, von Freund und Herrmann [5]) der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen worden. In beiden Fällen verläuft hier die Reaction normal und es wurden die entsprechenden primären Alkohole als Hauptproducte gewonnen, während das Auftreten von Isomeren — vielleicht weil zu kleine Mengen Amin in Arbeit genommen waren —

---

1) V. Meyer und Forster, diese Berichte IX, 535.
V. Meyer, Barbieri und Forster, diese Berichte X, 132.

2) Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 161, 43.

3) Diese Berichte XXIV, 2050.

4) Diese Berichte XVI, 744.

5) Diese Berichte XXIII, 189.

berhaupt nicht constatirt werden konnte. In Hinsicht auf diese Er-ebnisse durfte man erwarten, dass ein Nonylamin von der Constitution

$$\begin{matrix}CH_3\\C_6H_{13}\end{matrix}>CH-CH_2NH_2,$$

en primären Alkohol

$$\begin{matrix}CH_3\\C_6H_{13}\end{matrix}>CH.CH_2OH$$

efern würde. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt; in der vor-egenden Abhandlung ist der Beweis erbracht, dass hierbei das Hexyl-imethylcarbinol

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\CH_3-C-OH\\C_6H_{13}\diagup\end{matrix}$$

ebildet wird.

Dass diese abweichenden Resultate auf Rechnung kleiner Aende-ungen in der Arbeitsmethode zu setzen sind, ist nicht zu vermuthen. ›s soll daher eine grössere Zahl von Aminen untersucht werden, um ı erforschen, ob die Umsetzung der primären Fettbasen bei der ›ehandlung mit salpetriger Säure nach einer bestimmten Regel erfolgt.

Methylhexylcarbinol, $CH_3.CH(OH).C_6H_{13}$.

Als Ausgangspunkt für die vorliegenden Untersuchungen diente er aus dem Ricinusöl durch Destillation mit Kalihydrat gewonnene ormal secundäre Caprylalkohol:

$$CH_3-CH(OH)-(CH_2)_5-CH_3.$$

Ueber die bei der Einwirkung von Aetzalkalien auf das Ricinusöl ebildeten Producte sind lange Zeit hindurch die widersprechendsten ngaben gemacht worden.

Bouis[1]), der diese Reaction zuerst studirte, fand, dass bei aschem Erhitzen fast ausschliesslich Caprylalkohol neben der im ückstande bleibenden, an Alkali gebundenen Sebacinsäure gebildet erde, dass hingegen bei langsamem Erhitzen, wenn die Temperatur icht über 225—230° steigt, auch Caprylaldehyd entstehe.

Nach Moschnin's Untersuchungen[2]) war nur gelindes Er-ärmen nothwendig, um die Umsetzung in Caprylalkohol herbeizu-ihren. Bei Steigerung der Temperatur beobachtete er das Ueber-estilliren von Zersetzungsproducten des seifenartigen Rückstandes, ie er als Kohlenwasserstoffe erkannte.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 80, 303; 92, 395; 97, 34.
Compt. rend. 41, 603.
Journ. für prakt. Chem. 67, 239.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 87, 111.

Dachauer[1]) stellte die gleichzeitige Anwesenheit von Caprylaldehyd und Caprylalkohol im Destillat fest, während Wills und Railton[2]) überhaupt keinen Alkohol der achten Reihe fanden, sondern nur Heptylalkohol. Auch Städeler's Angaben[3]) stimmen nicht mit den Beobachtungen von Bouis überein; er erhielt manchmal Methylhexylketon, manchmal Heptylalkohol.

Limpricht[4]) hingegen vermochte nur die Bildung von Caprylaldehyd nachzuweisen. Erst Schorlemmer war es vorbehalten, den Beweis zu führen, dass bei der Destillation von Ricinusöl mit Kalihydrat neben nicht unbedeutenden Mengen von Kohlenwasserstoffen, unter denen das bei 125° siedende Octylen vorherrschend ist, fast ausschliesslich Caprylalkohol gebildet wird, und dass dieser secundärer Natur ist[5]).

Der von ihm mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgeführte Oxydationsversuch lieferte in der Kälte Methylhexylketon, beim Erhitzen Essigsäure und Capronsäure, welch' letztere er infolge ihres Siedepunktes (198 — 200°) mit der aus Isoamylcyanid gewonnenen identificirte.

Schorlemmer glaubte daher, dem Caprylalkohol folgende Constitution geben zu müssen:

$$CH_3 - CH(OH) - (CH_2)_3 - CH<^{CH_3}_{CH_3}.$$

Indess zeigten spätere, in grösserem Maasse ausgeführte Untersuchungen desselben Forschers[6]), dass diese über den Caprylalkohol gemachten Angaben nicht ganz zutreffend waren. Der früher von ihm auf 181° bestimmte Siedepunkt des aus Ricinusöl gewonnenen secundären Octylalkohols wurde jetzt auf 177—178° festgesetzt, und die durch Oxydation erhaltene, diesmal bei 204—206° siedende Capronsäure in ihrem Baryum- und Calciumsalze mit der von Lieben und Rossi untersuchten normalen Capronsäure identisch gefunden, so dass Schorlemmer ihr auch normale Constitution zuschrieb und damit den Caprylalkohol als einen normalen bestimmte.

Bouis' Angaben zufolge wurden versuchsweise 500 g Ricinusöl mit der Hälfte des Gewichts an gepulvertem Kalihydrat aus einer geräumigen, ungefähr 5 Liter fassenden Glasretorte der trocknen De-

---

1) Ann. Chem. Pharm. **106**, 69.
2) Jahresberichte 1853, 507.
3) Journ. für prakt. Chem. **72**, 241. Jahresberichte 1857, 360.
4) Ann. Chem. Pharm. **93**, 242.
5) Bulletin de la société chimique de Paris **11**, 150. Ann. Chem. Pharm. **147**, 222.
6) Diese Berichte VII, 1120.

stillation unterworfen. Obgleich hierbei mit der grössten Vorsicht zu Werke gegangen wurde, und die Retorte fast nur zu einem Zehntel ihres Inhalts gefüllt war, so trat doch ganz plötzlich so heftiges Aufschäumen des Gemisches ein, dass dem Uebersteigen nur durch schnelles Entfernen der Flamme vorgebeugt werden konnte.

Die Entwicklung liess sich trotz behutsamen Erhitzens nur äusserst schwierig regeln. Nach Verlauf von 3 Stunden war die sich sehr langsam vollziehende Reaction noch nicht vollendet. Da indess nur spärliche Mengen an Oel übergingen, wurde die Destillation nun unterbrochen, und die auf dem wässrigen Destillat schwimmende gelb gefärbte ölige Schicht abgehoben.

Aus 500 g Ricinusöl wurden kaum 20 g gewonnen. In der Annahme, dass die geringe Ausbeute dem langsamen Erhitzen des Gemisches zuzuschreiben sei, wurde ein zweiter Versuch mit kleineren Mengen angestellt und hierbei die Destillation in kurzer Zeit durchgeführt. Aber auch bei dieser Arbeitsweise wurde kein befriedigendes Resultat erhalten. Bedeutend günstiger war das Ergebniss, als anstatt des Ricinusöls die Kaliseife desselben zur Anwendung gelangte, die in der Schering'schen Fabrik in zuvorkommendster Weise folgendermaassen angefertigt war:

100 Theile Ricinusöl wurden mit 120 Theilen einer 15procentigen Kalilauge unter beständigem Umrühren eine halbe Stunde erhitzt und dann nach und nach 200 Theile Wasser zugesetzt; nach längerem Stehen erstarrte das Gemisch zu einer festen Masse.

500 g derselben wurden, mit 170 g fein gepulvertem Kalihydrat gemischt, schnell destillirt. Die ebenfalls unter heftigem Aufschäumen sich vollziehende Reaction war nach einer halben Stunde beendet. Bei längerem Erhitzen oder Steigerung der Temperatur beobachtete man in der Vorlage das Auftreten übelriechender weisser Dämpfe, die jedenfalls durch Zersetzung der rückständigen seifenartigen Producte entstanden waren. Die Destillation wurde dann schnell unterbrochen. Da die Ausbeute diesmal um das Vier- bis Fünffache höher war, als bei den ersten Versuchen, wurden nach dieser Methode 8 kg Ricinusölkaliseife auf Caprylalkohol verarbeitet. An Stelle der Glasretorte wurde eine grosse, mit abschraubbarem Helm versehene Kupferretorte von ungefähr 20 Liter Inhalt benutzt, die jedesmal mit 1.5 kg Seife beschickt werden konnte. Die Destillationen liessen sich schnell und glatt ausführen und waren gewöhnlich nach $^3/_4$ Stunden beendet. Das aus zwei Schichten bestehende Destillat wurde nach 24 Stunden, innerhalb welcher Zeit sich die untere, schwach milchig trübe, wässrige Lösung geklärt hatte, vermittelst des Scheidetrichters getrennt und das erhaltene Oel durch festes Stangenkali entwässert. Durch mehrmaliges Fractioniren wurde aus letzterem der secundäre Caprylalkohol als ein wasserklares, helles, bei $176^1/_2 - 177^0$ siedendes Product gewonnen.

Aus 8 kg Seife wurden 550 g dieses reinen Octylalkohols erhalten.

Methylhexylcarbincyanid, $CH_3 . CH(CN) . C_6H_{13}$ [1]).

Die Ueberführung in das Jodid wurde nicht nach der von Bouis, Schorlemmer, Cullhem[2]) befolgten Methode vermittelst Jod und Phosphor vorgenommen, sondern in der Weise ausgeführt, dass gasförmige Jodwasserstoffsäure zuerst unter Kühlung in den Alkohol eingeleitet wurde. Da indess die Absorption bei niedriger Temperatur äusserst gering war, wurde der Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt und von Neuem Jodwasserstoffsäure zugeführt, die nun heftig aufgenommen wurde. Die Umwandlung in das Jodid war vollendet, sobald sich am Boden eine zuerst hellgelbe, bald aber durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbte Schicht von concentrirter Jodwasserstoffsäure ansammelte und die Flüssigkeit stark zu rauchen anfing. Das durch den Scheidetrichter getrennte und mit Natriumbisulfit entfärbte Jodid zeigte angenehmen, an Südfrüchte erinnernden Geruch und zersetzte sich vollständig beim Fractioniren unter Abscheidung bedeutender Mengen von Jod.

Die Ausbeute blieb nur wenige Procente hinter der von der Theorie verlangten zurück.

Aus 100 g Alkohol wurden gewöhnlich 180 g Jodid gewonnen.

Zur Herstellung des Cyanides wurden nun je 50 g des Jodids nach den Angaben von Felletar[3]) und Cullhem[4]) mit 17 g Cyankalium und der gleichen Menge Alkohol auf dem Wasserbade gekocht. Die Umsetzung ist erst nach 48 Stunden beendet. Durch das lange Kochen entsteht eine grosse Menge schmieriger Nebenproducte, sodass der Inhalt des Kolbens ein fast breiartiges Aussehen hat und tief schwarz gefärbt ist. Das durch Zusatz von vielem Wasser abgeschiedene und mit Aether aufgenommene Oel konnte durch Filtriren von den in Aether nur wenig löslichen Schmieren getrennt werden Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Oel zur Entfernung der letzten verunreinigenden Beimengungen mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das im Destillat auf der wässerigen Schicht sich sammelnde gelbe Liquidum wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen und die zwischen 180^0 und 206^0 übergehende Fraction, welche das bei 200^0 siedende Nitril ent-

[1]) Wenn man in Anlehnnng an die für die Alkohole, (Carbinole) und Amine (Carbinamine) eingeführte Nomenclatur das Methylcyanid, $CH_3 . CN$, als Carbincyanid bezeichnet, so ergaben sich selbst für complicirt zusammengesetzte Nitrile verständliche Namen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 173.

[3]) Zeitschr. f. Chemie 1868, 665.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 173, 319.

halten musste, gesondert aufgefangen. Nach mehrmaligem Fractioniren konnte hieraus eine zwischen 190° und 202° siedende Flüssigkeit erhalten werden, die, wie die später ausgeführte Reduction bewies, fast reines Methylhexylcarbincyanid war.

Was die Ausbeute betrifft, so wurden hierbei aus 100 g Alkohol durchschnittlich nicht mehr als 15—16 g Cyanid = 14—15 pCt. der von der Theorie geforderten Menge gewonnen. Da das Nitril selbst nicht zur Analyse gelangte, wurde es zur näheren Charakterisirung in ein gut krystallisirendes Derivat übergeführt, das

Nonenylamidoxim,

$$C_8H_{17}-C\begin{matrix}\diagup N(OH)\\ \diagdown NH_2\end{matrix}.$$

Zu 2 g Nitril wurde die äquivalente Menge (1 g) von in möglichst wenig heissem Wasser gelöstem salzsauren Hydroxylamin hinzugefügt und mit soviel absolutem Alkohol vermischt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Unter Eiskühlung wurde alsdann eine Auflösung von 0.4 g metallischem Natrium in absolutem Alkohol in kleinen Portionen eingetragen und nach jedesmaligem Zusatz der Kolben umgeschüttelt. Unter Ausscheidung von Kochsalz wirkte das Alkoholat sofort ein. Zur vollständigen Durchführung der Reaction wurde das Gemisch noch mehrere Tage bei einer Temperatur von ungefähr 60° erhalten, alsdann vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Bei der Behandlung des Rückstandes mit absolutem Alkohol blieb etwas ungelöst zurück; das Filtrat hinterliess beim Verdunsten ein zähflüssiges, syrupartiges Oel, das nach kurzer Zeit krystallinisch wurde.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn wurde das Nonenylamidoxim in kurzen, vierseitigen Prismen vom Schmp. 84° gewonnen.

I. 0.16 g gaben 0.3667 g Kohlensäure und 0.1693 g Wasser.

	Theorie	Versuch
C	62.79	62.55 pCt.
H	11.63	11.75 »

Nonylamin, $$\begin{matrix}CH_3-CH-C_6H_{13}\\ |\\ CH_2NH_2\end{matrix}.$$

Um das normal-secundäre Octylcyanür vermittelst nascirenden Wasserstoffs zum Nonylamin zu reduciren, wurde es in der 12- bis 13fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst, das Gemisch in einem mit langem Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt, und metallisches Natrium, von dem ungefähr das Vierfache der theoretisch zur Reduction erforderlichen Menge angewandt wurde, in kleinen

Stücken eingetragen. Sobald sich Natriumalkoholat auszuscheiden begann, wurde soviel Alkohol zugegeben, dass die Lösung wieder klar wurde.

Nach Beendigung der heftig verlaufenden Reaction liess man das Gemisch erkalten und destillirte das entstandene Amin mit Wasserdämpfen in eine verdünnte Salzsäure enthaltende Vorlage über. Aus dem auf dem Wasserbade eingedampften Destillat sonderten sich an den Gefässwandungen fettglänzende, gelblichweisse Krystalle ab, während die Hauptmenge des Rückstandes eine klebrige, zähe Masse bildete, die erst beim Erkalten krystallinische Structur annahm. Um das salzsaure Nonylamin von etwaigen Beimengungen an Chlorammonium zu befreien, wurde es mit absolutem Alkohol digerirt und filtrirt, wobei nur kleine Mengen ungelöst zurückblieben. Die nach dem Verjagen des Alkohols erhaltenen Krystalle lösten sich leicht in Aether, Benzol und in Wasser. An der Luft zogen sie Wasser an und zerflossen.

Aus heisser, concentrirter, alkoholischer Lösung wurden durch Zusatz von Ligroïn schön weisse, verfilzte Nadeln gewonnen, die bei 105° zu schmelzen anfingen und erst bei 130° völlig verflüssigt waren.

Die Substanz erwies sich bei der Analyse noch als unrein, und erst durch 7- bis 8 maliges Umkrystallisiren wurde ein Präparat erhalten, welches einigermaassen stimmende Zahlen lieferte.

0.1399 g gaben 0.3106 g Kohlensäure und 0.1608 g Wasser.

	Theorie	Versuch
C	60.17	60.54 pCt.
H	12.27	11.79 »

Zur Herstellung grösserer Mengen des reinen Chlorhydrates ist es vortheilhafter, das Rohproduct mit Alkali zu zerlegen, die freie Base durch Fractioniren zu reinigen und dann wieder mit Salzsäure zu behandeln.

12 g von dem durch Eindampfen gewonnenen rohen salzsauren Nonylamin wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Aether überschichtet und zu dem Gemisch starke Kalilauge in geringem Ueberschuss zugesetzt. Nach Beendigung der durch Schütteln beschleunigten Umsetzung wurde die ätherische Schicht abgehoben und die wässrige Alkalilösung noch mehrmals mit Aether ausgezogen, um auch die letzten Spuren von Amin aufzunehmen. Die ätherische Lösung wurde mit Stangenkali entwässert, und die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Flüssigkeit fractionirt. Bei niedriger Temperatur destillirte nur wenig über. Das Thermometer stieg schnell bis auf 180°, und während es von hier bis auf 188° nur ganz allmählich höher ging, destillirte die gesammte Oelmenge über, wobei der weitaus grösste Theil indess innerhalb der

letzten drei Grade überging. Nach mehrmaligem Fractioniren konnte ein wasserklares, stark basisch-fischartig riechendes, bei 185—186° siedendes Liquidum erhalten werden, das durch die Analyse als Nonylamin charakterisirt wurde. 12 g Chlorhydrat lieferten 6 g der reinen Base.

I. 0.2312 g Substanz gaben 0.6388 g Kohlensäure und 0.3105 g Wasser.
II. 0.2869 g Substanz gaben 25.8 ccm Stickstoff (22°, 762 mm).
III. 0.1863 g Substanz gaben 17.2 ccm Stickstoff (23°, 760 mm).

	Theorie	Versuch I.	II.	III.	
C	75.52	75.34	—	—	pCt.
H	14.69	14.92	—	—	»
N	9.79	—	10.22	10.3	»

Das Amin zeigte stark alkalische Reaction, färbte selbst in der grössten Verdünnung rothes Lackmus blau und bildete mit Salzsäuredämpfen dicke, weisse Nebel. An der Luft war es verhältnissmässig lange beständig. Auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff erwärmte es sich beträchtlich unter Bildung des Nonylaminsalzes der Nonyldithiocarbaminsäure, welches beim Erkalten sich krystallinisch ausschied.

Aus dem Amin wurde das Chlorhydrat, $C_9H_{19}NH_2 . HCl$, dargestellt, indem die Base mit einem Ueberschuss von Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Das einmal aus Ligroïn umkrystallisirte Salz zeigte beim Schmelzen dasselbe Verhalten, wie es oben schon beschrieben wurde.

Die mit 0.1969 g Substanz ausgeführte Chlorbestimmung lieferte 0.1558 g Chlorsilber.

	Theorie	Versuch
Cl	19.77	19.63 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_9H_{19}NH_2HCl)_2PtCl_4$

wurde durch Zusatz von Platinchlorid zu der ziemlich concentrirten alkoholischen Lösung des reinen salzsauren Amins als ein aus schönen gelben Nadeln bestehender Niederschlag erhalten.

0.1787 g Substanz gaben 0.0504 g Platin.

	Theorie	Versuch
Pt	28.28	28.20 pCt.

Zur näheren Charakterisirung des Amins wurde eine Reihe von Derivaten desselben dargestellt.

Nonylharnstoff, $CO\langle^{NH_2}_{NH(C_9H_{19})}$.

Zu der wässrigen Lösung des salzsauren Amins wurde eine ebenfalls wässrige Lösung der berechneten Menge von cyansaurem Kali hinzugefügt und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei trat sogleich die Abscheidung eines gelben Oeles ein, das

nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Zur Trennung desselben von dem bei der Reaction gebildeten Chlorkalium wurde der ganze Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen, gelinde erwärmt und filtrirt. Der nach dem Verjagen des Alkohols zurückbleibende Harnstoff wurde zur Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt. Er bildet glänzend weisse, vierseitige Prismen, die bei 92° schmelzen.

0.1952 g Substanz gaben 0.4621 g Kohlensäure und 0.2134 g Wasser.

	Theorie	Versuch
C	64.52	64.57 pCt.
H	11.83	12.14 »

Dinonyloxamid. $\begin{array}{l} CONH(C_9H_{19}) \\ | \\ CONH(C_9H_{19}) \end{array}$

1.5 g des freien Amins wurden in ätherischer Lösung mit 0.76 g Aethyloxalat zusammengebracht. Unter Abscheidung eines geringen weissen krystallinischen Niederschlages wirkten beide auf einander ein. Zur vollständigen Durchführung der Reaction wurde indess das Gemisch noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei der anfangs abgeschiedene krystallinische Körper wieder in Lösung ging. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine farblose schwerflüssige Masse, die in der Kälte zu einem weissen Krystallbrei erstarrte. Das aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirte Oxamid bildete kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 92°.

Von 0.1491 g Substanz wurden 0.3882 g Kohlensäure und 0.1631 g Wasser gewonnen.

	Theorie	Versuch
C	70.59	70.56 pCt.
H	11.76	12.13 »

Phenylnonylharnstoff, $CO<\begin{array}{l} NH(C_6H_5) \\ NH(C_9H_{19}) \end{array}$.

1.5 g freies Amin werden mit der berechneten Menge Phenylisocyanat in alkoholischer Lösung einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende ölige Liquidum war nach achttägigem Stehen im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure vollständig erstarrt. Die in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Aceton leicht löslichen Krystalle wurden von Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur garnicht aufgenommen; damit erhitzt, schmolzen sie zu einem gelben Oele zusammen, das erst nach längerem Kochen in Lösung ging. Beim Erkalten schied sich ein Theil wieder als Oel ab, das nach einiger Zeit in die krystallinische Form überging, während der andere nach längerem Stehen aus der Eisessig-Lösung in grossen, spiessförmigen Krystallen anschoss.

Der durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Harnstoff bildete lange, vierseitige, übereinandergeschobene Prismen, vom Schmelzpunkt 63°.

0.133 g Substanz gaben 0.3592 g Kohlensäure und 0.1215 g Wasser.

	Theorie	Versuch
C	73.28	73.16 pCt.
H	9.92	10.08 «

Symmetrischer Phenylnonylsulfoharnstoff.

$$CS<^{NH(C_6H_5)}_{NH(C_9H_{19})}.$$

Aequimoleculare Mengen von Senföl und Base vereinigen sich sehr energisch miteinander. Beim Erkalten erhält man eine syrupöse, bald erstarrende Masse, die aus verdünntem Alkohol in kleinen Tafeln, Schmelzpunkt 58—60°, erhalten werden kann. Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroïn, Aceton.

0.1314 g Subetanz lieferten 0.3321 g Kohlensäure und 0.1120 g Wasser.

	Theorie		Versuch
C_{16}	191	69.06	68.93 pCt.
H_{26}	26	9.35	9.45 »

Verhalten des Nonylamins gegen salpetrige Säure.

a) Nonylen, C_9H_{18}.

15 g des Chlorhydrats der Base wurden in 10 g Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Silbernitrit bei gelinder Temperatur, die 50° nicht überstieg, auf dem Wasserbade digerirt. Unter bedeutender Schaumbildung ging die Umsetzung vor sich. Die durch Silbernitrat anfänglich gelb gefärbte Mischung nahm immer mehr infolge des sich ausscheidenden Chlorsilbers eine weisse Farbe an, und bald machte sich ein stark aromatischer, etwa dem Nitril ähnlicher Geruch bemerkbar.

Die Umwandlung des salzsauren Amins in das Nitrit der Base war beendet, als das gebildete Chlorsilber mit dem überschüssigen, salpetrigsauren Silber sich zu Boden gesetzt nnd die überstehende Flüssigkeit sich geklärt hatte. Beim Auswaschen des durch Absaugen getrennten Niederschlages machte sich im Filtrat eine mit der Zeit immer stärker werdende Trübung bemerkbar, und es begannen sich allmählich einzelne Oeltropfen abzuscheiden, die sich als dunkelbraune Schicht am Boden absetzten. Die Menge derselben war indess so gering, dass eine Reinigung und Bestimmung der in Aether aufgenommenen, vermittelst des Scheidetrichters getrennten Substanz nach dem Verdunsten des Lösungsmittels nicht ausgeführt werden konnte. Das Oel besass den charakteristischen Geruch, der sich bei der Umsetzung des Chlorhydrats auf dem Wasserbade gezeigt hatte, und war vielleicht Salpetrigsäurenonyläther.

Da eine Probe der wässerigen Lösung des Aminnitrits beim Erwärmen eine Oelabscheidung unter Stickstoffentwicklung bewirkte, wurde sogleich die gesammte Flüssigkeit in eine Retorte gefüllt und der Destillation unterworfen. Schon beim gelinden Erhitzen trat eine sehr gleichmässig verlaufende Stickstoffentwicklung ein. Zuerst destillirte nur Wasser, doch ging bei Steigerung der Temperatur dann auch ein gelblich gefärbtes Oel mit über, das sich in der Vorlage auf der klaren wässerigen Schicht ansammelte. Die letzten flüssigen Bestandtheile in der Retorte konnten nur durch stärkeres Erhitzen übergetrieben werden. Im Rückstande blieb eine ziemlich bedeutende Menge einer grauschwarzen, silberhaltigen Substanz. Das im Destillat vorhandene, von der unteren Schicht getrennte ölige Product zeigte keine alkalische Reaction; doch konnte die Anwesenheit eines stickstoffhaltigen Körpers durch die Berlinerblaureaction nachgewiesen werden. Vielleicht hatten sich kleine Mengen von Dinonylnitrosamin gebildet, wie ja auch schon Linnemann und V. Meyer das Auftreten solcher stickstoffhaltigen Verbindungen bei der Umsetzung des Propyl- und Butylamins constatirt haben. Indess gelang es nicht durch Fractioniren einen derartigen Körper abzuscheiden. Nach längerem Stehen über geglühtem kohlensauren Kali wurde das Oel fractionirt. Neben geringen Mengen von bei niedriger Temperatur übergehenden Bestandtheilen konnten gleich zwei sich durch grosse Abstände ihrer Siedepunkte von einander unterscheidende Fractionen gesondert werden, die eine zwischen 135 und 150°, die andere zwischen 170 und 192°. Aus dem niedrigsiedenden Producte wurde nach mehrmaligem Fractioniren ein leicht bewegliches, wasserklares, bei 141—144° übergehendes Liquidum von angenehm aromatischem Geruch gewonnen. Die Vermuthung, dass in diesem ein ungesättigter Kohlenwasserstoff vorläge, wurde durch die Analyse bestätigt.

0.2433 g Substanz gaben 0.749 g Kohlensäure und 0.311 g Wasser.

Theorie			Versuch	
C_9	108	85.71	C	83.96 pCt.
H_{18}	18	14.29	H	14.20 »
	126	100.00		98.16 pCt.

Als die Substanz zur weiteren Reinigung nochmals über Natrium destillirt wurde, ging sie zwischen 141.5—143° über und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen.

0.2377 g Substanz lieferten 0.7452 g Kohlensäure und 0.3172 g Wasser.

Theorie			Versuch
C_9	108	85.71	85.50 pCt.
H_{18}	18	14.29	14.83 »
	126	100.00	100.33 pCt.

Dass dieser Körper, welcher durch das Ergebniss der Analyse und sein Verhalten gegen Brom — letzteres wird in der Kälte ab-

sorbirt — als ungesättigter Kohlenwasserstoff sich charakterisirt, ein Nonylen ist, folgt aus seiner Entstehung. Bestätigt wird diese Auffassung durch das Ergebniss einer Moleculargewichtsbestimmung nach Hofmann.

Dieselbe ergab die Zahl 129, während die Theorie für C_9H_{18} 126 erfordert. Zur Anwendung gelangten 0.0765 g Substanz. Als Heizflüssigkeit diente Nitrobenzol.

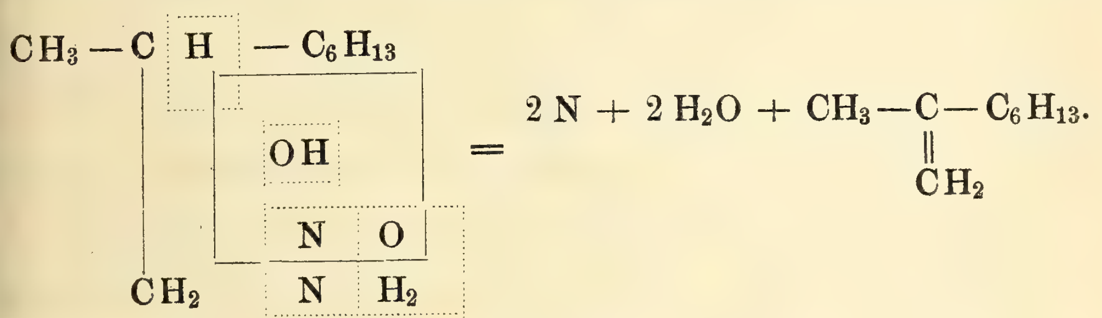
$$V = 66.3 \text{ ccm}, \; T = 205^0, \; t = 12^0,$$
$$B = 767 \text{ mm}, \; h' = 390 \text{ mm}, \; h'' = 102 \text{ mm}.$$

Das specifische Gewicht wurde bei $11^0 = 0.7318$ gefunden, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Dem Nonylen ist gemäss seiner Entstehung aus dem salpetrigsauren Nonylamin die Constitution:

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - C_6H_{13} \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

zuzuschreiben, wie durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



b) Nonylalkohol, $C_9H_{20}O$.

Aus der zwischen 170 und 192° siedenden Fraction des bei der Zersetzung des salpetrigsauren Amins erhaltenen Oels konnte nach mehrmaligem Fractioniren ein zwischen 180 und 187° übergehendes, wasserklares Liquidum abgeschieden werden, aus dem aber kein in engeren Grenzen siedendes Product sich gewinnen liess. Das Thermometer stieg von 180° an gleichmässig langsam bis auf 187°, wobei indess bei 183 — 184° eine Neigung zur Constanz nicht zu verkennen war, weshalb denn auch die hier übergehenden Bestandtheile zur Analyse aufgefangen wurden.

Von 0.2011 g Substanz wurden 0.5421 g Kohlensäure und 0.2428 g Wasser erhalten.

	Theorie	Versuch
C	75	73.52 pCt.
H	13.88	13.41 »

Dass vorliegender Körper der erwartete Alkohol sein müsse, liessen die gefundenen Zahlen vermuthen. Da indess das Material

zur weiteren Reinigung nicht mehr ausreichte, so musste ein neues Quantum Amin verarbeitet werden. Bei diesem Versuche, zu dem wir 22 g Chlorhydrat anwandten, wurde die Darstellungsweise etwas modificirt. Um die Bildung des bei der vorigen Umsetzung während des Digerirens auf dem Wasserbade entstandenen Oeles soviel wie möglich zu verhindern, liess man das Gemisch der wässrigen Lösung des salzsauren Nonylamins mit dem Silbernitrit drei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Als indess nach Ablauf dieser Zeit die Umsetzung in das salpetrigsaure Salz sich nur erst zum ganz geringen Theil vollzogen hatte, wurde das Gemisch wieder auf dem Wasserbade bei 50^0 digerirt.

Auch diesmal schieden sich wieder beim Auswaschen des Chlorsilberniederschlages einige Oeltropfen ab, doch in viel geringerer Menge als bei dem ersten Versuch. Die wässrige Lösung des salpetrigsauren Nonylamins wurde diesmal unter Rückfluss solange gekocht, bis keine Stickstoffentwicklung mehr wahrzunehmen war. Nach dem Erkalten nahm man das auf der wässrigen Schicht schwimmende gelb gefärbte Oel in Aether auf, liess die ätherische Lösung 2 Tage über geschmolzenem Chlorcalcium stehen und fractionirte dann nach dem Verdunsten des Lösungsmittels. Im Gegensatz zu den bei der ersten Darstellung beobachteten Erscheinungen wurde diesmal innerhalb der Temperaturgrade, bei denen früher das niedriger siedende der beiden Producte übergegangen war, also zwischen 135^0 und 150^0 keine Fraction erhalten. Das Thermometer stieg von Anfang an gleich schnell in die Höhe und erhob sich bis auf 148^0, ehe überhaupt erwähnenswerte Mengen überdestillirten. Von hier bis 160^0 konnte ein ziemlich bedeutendes Quantum aufgefangen werden. Dann stieg das Thermometer schneller bis 175^0 und zwischen 175^0 und 190^0 ging wieder die Fraction über, in der der neue Alkohol enthalten sein musste.

Aus der zwischen 148^0 und 160^0 siedenden Flüssigkeitsmenge konnte trotz der grössten Sorgfalt kein constant destillirendes Product gewonnen werden.

Das bei 175—190^0 übergehende Liquidum gab nach zweimaligem Fractioniren eine zwischen 180^0 und 187^0 siedende Flüssigkeit, welche zur Entfernung der letzten Spuren Wasser mit geglühtem Baryumoxyd mehrere Stunden auf dem Wasserbade bei 60—70^0 digerirt wurde. Beim Fractioniren hinterliess die vom Baryumoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, die in nichts ihren Siedepunkt verändert hatte, einen bedeutenden gelben fettglänzenden Rückstand, welcher durch concentrirte Salzsäure in ein Oel und einen weissen krystallinischen, auf Zusatz von Wasser löslichen Körper ($BaCl_2$) zerlegt wurde. Das in absoluten Aether aufgenommene Oel wurde getrennt und nach

lem Verdunsten des Lösungsmittels fractionirt. Es siedete genau bei lerselben Temperatur als der Alkohol.

Der Rückstand war also nichts anderes als die Baryumverbindung les Nonylalkohols.

Von dem zwischen 180° und 187° überdestillirenden Product wurden 5 g gewonnen.

Die bei 183—184° übergehenden Bestandtheile wurden wieder zur Analyse aufgefangen.

I. 0.1456 g Substanz gaben 0.3998 g Kohlensäure und 0.1794 g Wasser.
II. 0.1725 g Substanz gaben 0.4750 g Kohlensäure und 0.2144 g Wasser.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II	
C_9	108	75	74.89	75.09	pCt.
H_{20}	20	13.88	13.69	13.81	»
O	16	11.12	—	—	»
	144	100.00			

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der vorliegende Körper ein Nonylalkohol ist, dessen Siedepunkt bei 183—184° liegt. (Barometerstand: 762 mm; Quecksilbersäule ganz in Dampf.)

Das spec. Gewicht wurde bei 12° = 0.8211 gefunden, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen. Der Alkohol besitzt einen dem Nonylen ähnlichen aromatischen Geruch und ist in Wasser unlöslich.

Der Siedepunkt des gewonnenen Products deutete von vornherein darauf hin, dass kein einfacher Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl vor sich gegangen war. Denn eine derartige gebildete Verbindung von der Formel

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_{13}}\!>CH - CH_2OH$$

hätte ungefähr bei 206° sieden müssen, eine Zahl, zu welcher man gelangt, wenn zum Siedepunkt des Isobutylcarbinols (108.4°)

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>CH - CH_2(OH)$$

fünfmal 19.5 hinzuaddirt wird.

Dagegen befindet sich der Siedepunkt des neuen Alkohols, wenn man ihm die Constitution

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_{13}}\!>\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} - CH_3$$

zuschreibt, in völliger Uebereinstimmung mit den Kochpunkten, welche für die Carbinole von analoger Zusammensetzung aufgefunden worden sind.

Trimethylcarbinol	$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\CH_3\end{matrix}\right>C-OH$	83°	
			19.5°
Dimethyläthylcarbinol . . .	$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right>C-OH$	102.5°	
			20°
Dimethylpropylcarbinol . .	$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_3H_7\end{matrix}\right>C-OH$	122.5°	
			60° = (3 × 20°)
Dimethylhexylcarbinol . .	$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_6H_{13}\end{matrix}\right>C-OH$	183°	

Die Bildung eines tertiären Alkohols ist leicht erklärlich, zumal wenn man die Thatsache ins Auge fasst, dass ein Nonylen als Nebenproduct bei der Reaction isolirt worden ist.

Einen weiteren Anhalt für die Annahme, dass der vorliegende Körper ein tertiärer Alkohol ist, gewähren die bei der Oxydation desselben gemachten Beobachtungen.

3 g Alkohol wurden nach der von Zincke[1]) für die Oxydation des primären Octylalkohols angewandten Methode mit einem Gemisch von 2 Theilen $K_2Cr_2O_7$, 3 Theilen H_2SO_4 und 9 Theilen Wasser, das man langsam zu dem in einem Kolben mit Rückflusskühler befindlichen Alkohol zufliessen liess, 5 Stunden lang erhitzt. Zu der dunkelgrün gefärbten Flüssigkeit wurde viel Wasser zugesetzt und das abgeschiedene Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das wässrige Destillat, auf welchem eine kleine, farblose Schicht schwamm, wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, wobei die Oelschicht in Lösung ging, und dann auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem heissen Alkohol ausgezogen und das unlösliche Natriumcarbonat abfiltrirt. Die alkoholische Lösung erstarrte nach dem Einengen auf dem Wasserbade zu einer geleeartigen Masse, die nach dem vollständigen Verdunsten des Alkohols fest krystallinisch wurde. Das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz schied auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein Oel ab und gab mit Kupfersulfat einen blauen Niederschlag, der sich zu einer klebrigen Masse zusammenballte, die nach kurzer Zeit fest wurde und krystallinische Structur annahm. Das durch Chlorcalcium aus der wässrigen Lösung gefällte Calciumsalz bildete kleine weisse Blättchen, während das Baryumsalz als flockiger Niederschlag erhalten wurde. Von dem ebenfalls in käsigen Flocken gewonnenen Silbersalz wurden zwei Silberbestimmungen gemacht, die dieselben Werthe ergaben.

---

[1]) Zincke, Ann. Chem. Pharm. 152, 9.

0.2614 g Substanz lieferten 0.129 g Silber.
0.266 g » » 0.1321 g »

Die erste Analyse ergab 49.35 g Silber.
» zweite » » 49.56 g »

Wäre die vorliegende Substanz ein primärer Alkohol, so hätte bei der Oxydation eine Nonylsäure entstehen müssen, deren Silbersalz 40.53 pCt. Ag enthält. Da nun die durch die Analyse gefundenen Zahlen sich fast um 9 pCt. höher stellen, so kann nicht daran gezweifelt werden, dass das Oxydationsproduct keine Säure der neunten Reihe ist.

Die Zahlenwerthe stimmen vielmehr annähernd auf das Silbersalz der Capronsäure, (für heptylsaures Silber berechnet sich 44 pCt. Silber) welches 48.15 pCt. Silber verlangt. Die Bildung dieser Säure wird aber nur verständlich, wenn man einen tertiären Alkohol von der Constitution:

$$\begin{array}{c} CH_3 - C(OH) - C_6H_{13} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

zu Grunde legt, der sich bei der Oxydation in Capronsäure, Kohlensäure und Essigsäure spaltet:

$$\begin{array}{c} CH_3 - C.OH \;\vdots - \vdots\; C_6H_{13} \\ | \\ CH_3. \end{array}$$

Dass in der That ein Alkohol von solchem Bau in dieser Weise zerfallen muss, geht aus dem Verhalten analog zusammengesetzter Verbindungen bei der Oxydation hervor.

So wird das Dimethylpropylcarbinol,

$$\begin{array}{c} CH_3 - C.OH \;\vdots - \vdots\; C_3H_7 \\ | \\ CH_3 \end{array},$$

zu CO_2, CH_3COOH und C_2H_5COOH oxydirt.

Dimethylisobutylcarbinol,

$$\begin{array}{c} CH_3 - C.OH \;\vdots - \vdots\; CH_2 - CH<^{CH_3}_{CH_3} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

giebt CO_2, CH_3COOH und $(CH_3)_2CHCOOH$.

Methyläthylpropylcarbinol,

$$\begin{array}{c} CH_3 - C.OH \;\vdots - \vdots\; C_2H_5 \\ | \\ C_3H_7 \end{array}$$

liefert $2\,CH_3COOH$ und C_2H_5COOH.

Wenn die durch die Analyse ermittelten Werthe etwas höher sind als sie von der Theorie für das Silbersalz der Capronsäure verlangt werden, so ist dies jedenfalls dem Umstande zuzuschreiben, dass das Capronat noch mit etwas Acetat vermengt war.

Ein kleiner Theil des Natriumsalzes wurde in die Zinkverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisirt in mikroskopisch kleinen zu Aggregaten vereinigten platten Nadeln. Beim Trocknen derselben im Wasserstoffstrom trat bei 90° Zersetzung ein, so dass der Rückstand nicht analysirt werden konnte.

Nonylen aus Dimethylhexylcarbinol.

Das Dimethylhexylcarbinol geht beim Einleiten von Jodwasserstoffsäure in das Jodid,

$$\begin{matrix} (CH_3)_2 \diagdown \\ \quad\quad\quad\quad C—J, \\ C_6H_{13} \diagup \end{matrix}$$

über. Aus letzterem wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali ein Nonylen gewonnen, welches bei 140—144° siedete. Ob dasselbe mit dem früher beschriebenen identisch oder ob ihm die Constitution

$$(CH_3)_2 = C = CH—C_5H_{11}$$

zukommt, konnte nicht weiter untersucht werden.

---

544. R. Nietzki: Synthese des Weselsky'schen Resorcinblaus.

(Eingegangen am 29. October.)

Bei Gelegenheit einer mit A. Dietze und W. Mäckler[1]) gemeinsam veröffentlichten Arbeit, welche die Weselsky'schen Resorcinfarbstoffe zum Gegenstand hatte, schlug ich vor, die von dem Entdecker gewählten Namen »Diazoresorcin und Diazoresorufin« zeitgemäss in Resazurin und Resorufin umzuändern. Es war dabei übersehen worden, dass schon früher durch A. Ehrlich[2]) die Namen Resazoïn und Resorufin für dieselben Körper vorgeschlagen waren. Herr Benedikt, welcher mich auf die Anfangs übersehene Ehrlich'sche Publication

---

[1]) Diese Berichte XXII, 3020.

[2]) Wiener Monatshefte 8, pag. 425.

aufmerksam machte, erklärte sich mit dem von mir gewählten Namen Resazurin einverstanden, ich will denselben daher auch für die Zukunft beibehalten.

Während die Constitution des Resorufins ($C_{12}H_7NO_3$) durch die vorliegenden Arbeiten wohl mit ziemlicher Sicherheit festgestellt werden konnte, muss diejenige des um ein Sauerstoffatom reicheren Resazurins noch als zweifelhaft hingestellt werden. Resorufin konnte man durch verschiedene ziemlich glatte Synthesen erhalten, welche für die angenommene Constitutionsformel willkommene Stützen lieferten, die einzige bekannte Bildungsweise des Resazurins aber war bisher die von Weselsky entdeckte: bei Behandlung einer ätherischen Resorcinlösung mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure. Die nachstehende, von mir beobachtete Bildungsweise des Körpers scheint nun sowohl auf die an sich etwas dunkle Weselsky'sche Reaction, als auf die Constitution des Resazurins einiges Licht zu werfen. Schon früher wurde von Brunner beobachtet, dass bei der Einwirkung von Mononitrosoresorcin auf Resorcin in verdünnt schwefelsaurer Lösung ein in Alkalien mit blauer Farbe löslicher Körper entsteht, der mit dem Resazurin einige Aehnlichkeit besitzt. Derselbe löst sich jedoch mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure, während die entsprechende Resazurinlösung roth erscheint, lässt sich ausserdem durch Reduction nicht in Resorufin überführen.

Dieser Farbstoff ist demnach kein Resazurin, er zeigt vielmehr, wie schon früher bemerkt, so grosse Aehnlichkeit mit dem sogenannten Lakmoïd, dem Resorcinblau von Benedikt und Julius, dass seine Identität mit diesem wahrscheinlich ist.

Resazurin könnte mit Nitrosoresorcin und Resorcin nur unter Austritt von einem Wassermolekül und zwei Wasserstoffatomen nach der Gleichung:

$$C_6H_6O_2 + C_6H_5NO_3 = C_{12}H_7NO_4 + H_2O + H_2$$

entstehen.

Es lag somit nahe, die obige Reaction bei Gegenwart eines Oxydationsmittels zu versuchen. In der That wurde Resazurin leicht nach folgendem Verfahren erhalten:

Gleiche Moleküle Mononitrosoresorcin und Resorcin werden kalt in Alkohol gelöst (auf 1 Theil Resorcin 15 Theile des Letzteren) und etwa 1 Molekül geschlemmter Braunstein in der Lösung fein suspendirt. Unter Kühlung lässt man ca. 2 Moleküle Schwefelsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, allmählich hinzulaufen.

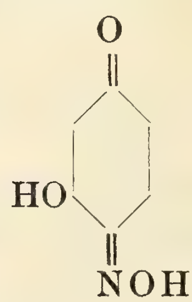
Nach einiger Zeit nimmt die Lösung eine intensiv kirschrothe Färbung an. Sobald ein Tropfen auf Filtrirpapier beim Betupfen mit Ammoniak einen rein blauen Fleck ohne gelblichgrünen Rand

(von unverändertem Nitrosoresorcin herrührend) bildet, filtrirt man vom Braunstein ab, und fällt mit Wasser. Rührt man den entstandenen braunrothen Niederschlag mit nicht zu verdünnter Sodalösung an, so erstarrt nach einiger Zeit die anfangs entstehende blaue Lösung zu einem Brei von grünen Resazurinnatriumkrystallen. In der Mutterlauge befindet sich reichlich rothes Resorufinnatrium. Resorufin bildet sogar das Hauptproduct der Reaction, wenn man das Gemisch vor dem Fällen längere Zeit stehen lässt.

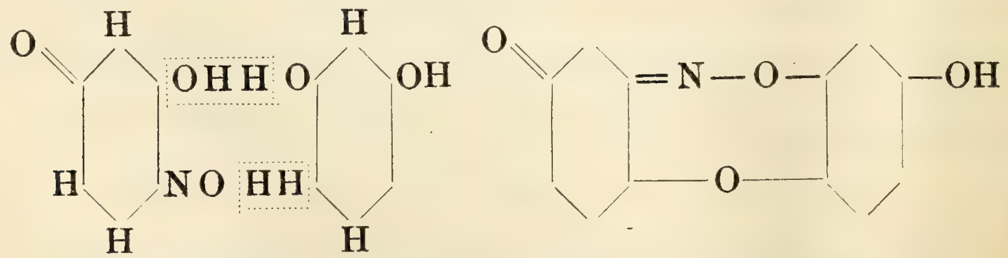
Vermuthlich übt hier der Alkohol oder etwas gebildeter Aldehyd eine reducirende Wirkung auf das Resazurin aus. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass sich bei der Weselsky'schen Reaction ein ähnlicher Vorgang abspielt, wie in dem obigen Process. Die vorhandene salpetrige Säure wirkt zunächst auf das Resorcin unter Bildung der Mononitrosoverbindung, welche sich sofort unter dem oxydirenden Einfluss der Salpetersäure mit dem überschüssigen Resorcin zu Resazurin condensirt. Der Umstand, dass bei dieser Oxydation wieder salpetrige Säure entsteht, erklärt die schon von Weselsky erwiesene Thatsache, dass die für die Reaction nothwendige Menge dieser Säure viel zu gering ist, um den ganzen Stickstoffgehalt des Reactionsproductes herzugeben.

Wenn nun die obige Bildungsweise des Resazurins auch nicht im Stande ist, einen sicheren Anhalt für die Constitution dieses Körpers zu geben, so zeigt sie doch mit Sicherheit, dass hier, ebenso wie bei der Bildung des Resorufins, das Mononitrosoresorcin als Zwischenphase auftritt.

Wir müssen letzteren Körper vom gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft wohl als das Monoxim des Oxychinons betrachten, und ihm die nachstehende Constitutionsformel ertheilen:

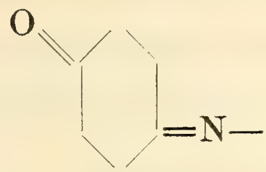


Es läge nahe, die Bildung des Resazurins entsprechend dem nachstehenden Schema aufzufassen:

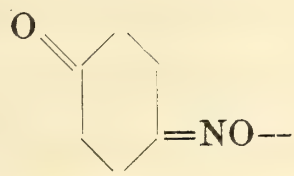


Nitrosoresorcin + Resorcin = Resazurin + H_2O + H_2.

Das Resazurin unterscheidet sich bei Annahme der obigen Constitutionsformel dadurch vom Resorufin, dass es statt des dort vorhandenen Chinonimidrestes:



einen ebensolchen Rest des Chinonoxims:



enthält, eine Auffassung, welche bei dem sonst sehr ähnlichen Verhalten dieser beiden Gruppen, für mich nichts Unwahrscheinliches hat. Dem Einwand, welcher mir von befreundeter Seite gegen obige Formel erhoben wurde, dass sie einen siebengliedrigen Ring enthält, lässt sich leicht begegnen, wenn man den Stickstoff der Oximgruppe als fünfwerthig betrachtet und diese in folgender Weise schreibt:

=N—H
‖
O

Die früher im Resazurin angenommene cedriretartige Bindung zweier Sauerstoffatome giebt ebenfalls zur Bildung eines Siebenringes Veranlassung und wird um so weniger haltbar, wenn man bedenkt, dass die bisher angenommene Formel des Cedrirets mit der heutigen Auffassung der Chinone als Doppelketone nicht mehr vereinbar ist, und einer entsprechenden Modification bedarf. Zu der obigen Darstellungsmethode des Resazurins sei bemerkt, dass sie als solche vor der alten Weselsky'schen keinen wesentlichen Vortheil bietet, da dort als Nebenproduct das Resorufin noch reichlicher entsteht als bei der Letzteren.

Basel, Universitätslaboratorium.

545. E. A. Schneider: Zur Kenntniss des colloïdalen Silbers.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Laufe einer Untersuchung über die Natur der colloïdalen Lösungen [1]) bot sich mir die Gelegenheit, grössere Mengen colloïdaler Silberlösungen darzustellen.

Im Folgenden theile ich einige Thatsachen mit, die ich im Laufe der Darstellung und Untersuchung dieser Lösungen beobachtet habe.

Darstellung der colloïdalen Silberlösungen.

Dieselben wurden nach der Methode von Carey Lea [2]) (Reduction von salpetersaurem Silber durch citronensaures Eisenoxydul) dargestellt, doch wurde von der Reinigungsmethode, welche dieser Forscher angewandt hat, Abstand genommen.

Carey Lea fällt nämlich wiederholt das Colloïd mit salpetersaurem Ammoniak aus und befreit es auf diese Weise zu einem grossen Theil von den verunreinigenden Salzen; doch findet dabei, wie Carey Lea selber zugiebt, eine allmähliche, nicht näher präcisirte Veränderung des Colloïdes statt.

Es lag auf der Hand, die Reindarstellung der colloïdalen Silberlösungen mit Hülfe der Dialyse zu versuchen. Die Ergebnisse dieser sonst bewährten Methode rechtfertigten jedoch nicht die an sie geknüpften Erwartungen: Eine Lösung, die 13 Tage im Dialysator verblieben war, enthielt noch im Liter auf 1.7945 g Silber 0.9194 g Eisen, abgesehen von sonstigen Verunreinigungen.

Ausserdem war im Zustand der Lösung eine sichtliche Veränderung eingetreten: Die Anfangs intensiv blutrothe Farbe derselben war allmählich in ein schmutziges Braunroth übergegangen.

Die besten Resultate wurden erhalten, wenn das feste Colloïd auf ein Filter geworfen und die anhängende Flüssigkeit, so weit als möglich, abgesaugt wurde. Das Colloïd wurde sodann in möglichst wenig Wasser gelöst. Auf diese Weise wurden Lösungen erhalten, die im Liter auf:

I. 9.6036 g Ag 0.5684 g Fe und 0.7310 g SO_3,

II. 13.2620 g Ag 0.1990 g Fe und 0.0670 g SO_3,

III. 11.8152 g Ag 0.2119 g Fe und 0.2020 g SO_3

als hauptsächlichste Verunreinigungen enthielten. Die jedenfalls in denselben noch befindliche Citronensäure und geringe Mengen anderer Verunreinigungen wurden nicht bestimmt.

Lösung II wurde einer 60stündigen Dialyse unterworfen.

---

[1]) C. Barus und E. A. Schneider: Ueber die Natur der colloïdalen Lösungen. Zeitschrift f. phys. Chem. VIII, 278.

[2]) Am. Journ. of Science 37, 481, 1889.

Verhalten der colloïdalen Silberlösungen gegenüber Chlorwasserstoffsäure.

Die Lösungen des colloïdalen Silbers zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegenüber Chlorwasserstoffsäure: Je grösser die Menge der Chlorwasserstoffsäure ist, die man einer derartigen Lösung zusetzt, desto mehr Chlorsilber wird gebildet [3]).

Im Folgenden sind die Ausführung und die Resultate einiger diesbezüglichen quantitativen Versuche verzeichnet.

Je 100 ccm einer Lösung von colloïdalem Silber, die im Liter 21.4662 g Silber enthielt, wurden mit wechselnden Mengen Chlorwasserstoffsäure coagulirt; das ausgefällte graue, schwammige Silber wurde sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und sodann mit Ammoniakwasser digerirt. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde das von derselben aufgenommene Chlorsilber durch Ansäuern mit Salpetersäure ausgefällt. Es erwies sich hierbei, dass in denjenigen Fällen, wo geringe Mengen Chlorwasserstoffsäure angewandt wurden, das Filtrat vom ausgefällten Chlorsilber stets auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure einen weiteren Niederschlag von Chlorsilber gab. Dieses Verhalten deutet ohne Zweifel auf die Gegenwart eines Silbersubchlorides hin. Auch wurde regelmässig bemerkt, dass das Chlorsilber, welches dem metallischen Silber beigemengt war, eine schön rosenrothe Färbung besass.

Versuch I.

100 ccm colloïdale Silberlösung wurden mit 1 ccm Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.060) coagulirt.

Es wurden ausgefällt:

Ag		1.9650 g
Ag (als Chlorid und Subchlorid)	0.1821 g	0.1688 g Chlorid
		0.0133 g Subchlorid
		2.1471 g.

---

[3]) Zur Zeit, als ich mich gemeinschaftlich mit Hrn. C. Barus mit einer Untersuchung über die Natur der colloïdalen Lösungen beschäftigte, war mir diese Thatsache noch nicht als allgemein gültig für die Lösungen des colloïdalen Silbers bekannt. Die Ausfällung von Chlorsilber wurde der Gegenwart von Silbersalzen zugeschrieben. Die Lösungen wurden auf die vermeintliche Anwesenheit von Silbersalzen geprüft, indem beispielsweise die doppelte oder dreifache Menge Salzsäure, als genügt hätte, die Flüssigkeit zu coaguliren, hinzugefügt wurde und sodann die Menge des gebildeten Chlorsilbers bestimmt wurde. Nun kann aus den Daten, die ich in dieser Mittheilung gebe, ersehen werden, dass ein derartiger geringer Unterschied in den Mengen der Salzsäure keinen erheblichen Einfluss auf die Menge des gebildeten Chlorsilbers ausübt.

Versuch II.

100 ccm colloïdale Silberlösung wurden mit 5 ccm Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.060) coagulirt.

Es wurden ausgefällt:

Ag	1.8959 g	
Ag (als Chlorid und Subchlorid) 0.2501 g	0.2373 g	Chlorid
	0.0128 g	Subchlorid
	2.1460 g.	

Versuch III.

100 ccm colloïdale Silberlösung wurden mit 5 ccm rauchender Salzsäure coagulirt.

Es wurden ausgefällt:

Ag	1.9060 g
Ag (als Chlorid)	0.2408 g
	2.1468 g.

Versuch IV.

100 ccm colloïdale Silberlösung wurden mit 50 ccm rauchender Salzsäure coagulirt.

Es wurden ausgefällt:

Ag	1.7034 g
Ag (als Chlorid)	0.4420 g
	2.1454 g

Versuch V.

100 ccm colloïdale Silberlösung wurden mit 100 ccm rauchender Salzsäure coagulirt.

Es wurden ausgefällt:

Ag	1.6251 g
Ag (als Chlorid)	0.5227 g
	2.1478 g.

Salpetersäure und Schwefelsäure üben eine ähnliche Wirkung wie Chlorwasserstoffsäure auf die Lösungen des colloïdalen Silbers aus; doch habe ich noch keine quantitativen Versuche in dieser Richtung angestellt.

Eine genügende Erklärung für dieses Verhalten vermag ich gegenwärtig noch nicht zu geben. Bis jetzt konnte weder auf Zusatz von geringen Mengen Chlorwasserstoffsäure, die fast ausschliesslich metallisches Silber ausfällen, Sauerstoffentwickelung beobachtet werden, noch konnte ein Auftreten von Wasserstoff constatirt werden, wenn grössere Mengen Chlorwasserstoffsäure, die eine reichliche Bildung von Chlorsilber veranlassen, hinzugefügt wurden. Der letztere Um-

stand spricht sehr zu Gunsten des Vorhandenseins von Silberoxydul in der Lösung; doch liegt noch immer kein zwingender Grund vor, die Existenz einer colloïdalen Form des Silbers anzuzweifeln, namentlich wenn man auch das Gesammtergebniss der Untersuchungen von Muthmann[1]), C. Lea[2]), Prange[3]), Barus und mir[4]) berücksichtigt.

Mit einem eingehenden Studium dieser Fragen beschäftigt, hoffe ich bald weitere Resultate mittheilen zu können.

Washington, D. C., Laboratorium des U. S. Geological Survey, October 1891.

---

546. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

[III. Abhandlung.]

(Eingegangen am 29. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Campherarten.

1. Theil. Unter Mitwirkung von H. Biltz und A. Cantzler.

In zwei früheren Abhandlungen [5]) habe ich eine allgemeinere Orientirung über die Beziehungen, welche sich in jener Zeit für die Terpene und ihre Oxydationsproducte aus dem gesammten, damals verfügbaren, chemischen und physikalischen Beobachtungsmaterial ableiten liessen, zu liefern gesucht.

In wichtigen Fragen, so zum Beispiel hinsichtlich der Constitution des Japancamphers, der Camphene etc., konnten, da die experimentellen Grundlagen noch unvollständig waren, nur mehr oder weniger wahrscheinliche Vermuthungen ausgesprochen werden. Es war daher mein Bestreben, zur Aufklärung und Entscheidung derartiger unsicherer Verhältnisse durch eigene Experimentalarbeit beizutragen, zweifelhafte Thatsachen zuverlässig festzustellen und durch neue Versuche das Hypothetische auf seine Berechtigung zu prüfen. Es wird meine Aufgabe sein, in dieser und in einigen folgenden Abhandlungen über das bisherige Resultat solcher Versuche zu berichten. Hierbei habe

---

[1]) Diese Berichte XX, 983.

[2]) Am. Journ. of Science 37, 476; 1889, 38, 47, 129, 237, 241; 1889, 41, 179; 1891.

[3]) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 9, 125.

[4]) loc. cit.

[5]) J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 145 und 457. 1888.

ich es für zweckmässig erachtet, das Präparative und Chemische von dem Physikalischen zu trennen und in gesonderten Abhandlungen zu besprechen. In der vorliegenden Mittheilung wird man daher die chemischen Beobachtungen, welche in der Campherreihe gemacht wurden, beschrieben finden, in der nächstfolgenden die auf diesen Gegenstand bezüglichen physikalischen Versuche.

1. Menthol.

Das Menthol, $C_{10}H_{20}O$, wird gegenwärtig allgemein als ein Derivat des Hexahydrocymols betrachtet, und zwar als ein secundärer Alkohol dieses Kohlenwasserstoffs, da es bei der Oxydation ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Keton, das Menthon, liefert. Es war daher zunächst sicher zu stellen, ob das Menthol, welches, seiner empirischen Formel $C_nH_{2n}O$ entsprechend, eine Aethylenbindung besitzen könnte, eine solche thatsächlich nicht enthält. Ferner war zu prüfen, ob ein glatter Uebergang des Menthols in Cymol wirklich stattfindet, und endlich eventuell die Stellung der Hydroxylgruppe im aromatischen Kern zu bestimmen.

Additionsproducte giebt das Menthol nicht, weder mit Wasserstoff, Halogen noch Halogenwasserstoff. Diesen negativen Befunden positive hinzuzufügen war gewiss wünschenswerth und hierzu erschien die spectrometrische Untersuchung von flüssigen Mentholverbindungen am geeignetsten. Zu diesem Zwecke ist der unten beschriebene Aether des Menthols dargestellt worden.

Eine Ueberführung des Menthols in Cymol ist bereits von Beckett und Wright[1]) bewerkstelligt worden, indem sie Menthol in Menthen, $C_{10}H_{18}$, verwandelten, dieses in ein Bromid, $C_{10}H_{18}Br_4$, und daraus durch Destillation für sich und mit Natrium Cymol erhielten. Man kann aber diesen Uebergang nicht als einfach und entscheidend für die Frage, ob das Menthol selbst ein Hexahydrocymolabkömmling ist, bezeichnen, indem das Zwischenproduct, $C_{10}H_{18}Br_4$, insofern nicht etwa eine Molecularverbindung, $C_{10}H_{18}Br_2 + Br_2$, vorliegen sollte (?), ein paraffinischer Körper, Derivat von C_nH_{2n+2}, und kein Hexamethylenabkömmling wäre.

Es hat sich nun gezeigt, dass man das Menthol durch *trockene* Oxydation in der That glatt in Cymol umwandeln kann, während durch Chromsäuremischung Menthon, durch Permanganatlösung eine Oxymenthylsäure, $C_{10}H_{18}O_3$ [2]), neben einer Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$ (Isopropylbernsteinsäure?), und Fettsäuren, entstehen.

Als geeignetes Oxydationsmittel hat sich wasserfreies Kupfersulfat erwiesen. Erhitzt man dasselbe mit Menthol während einiger Stunden

---

[1]) G. H. Beckett und A. Wright, Chem. Soc. Journ. 1, 1. 1876.
[2]) M. G. Arth, Ann. ch. phys. (6), 7, 433. 1886.

in der Bombe auf 250—280°, so entweicht beim Oeffnen des Rohres Schwefeldioxyd in Strömen und Kupferoxyd mit einem Oele durchtränkt bleibt zurück. Ist die Menge des angewandten Sulfats gering, so wird sogar die entstehende Schwefligesäure noch weiter reducirt, so dass Schwefelwasserstoff und Schwefelkupfer gebildet werden. Wegen des bei diesen Oxydationen auftretenden starken Druckes ist es rathsam, die Beschickungen der Bomben nicht zu gross zu nehmen. Bei Anwendung von mehr als 5 g Menthol treten gewöhnlich Explosionen ein.

Der Inhalt der Röhren wurde mit Wasserdampf abgeblasen, wobei nur verhältnissmässig geringe Mengen harziger Stoffe zurückblieben. Das reichlich übergegangene Oel wurde gesammelt, mit Stangennatron getrocknet, mit Natrium digerirt und über diesem in der Luftleere abdestillirt[1]). Bei der nachfolgenden Fractionirung unter gewöhnlichem Druck ging der grösste Theil bei 175° (F. i. D.) über und besass den charakteristischen Cymolgeruch. Bei der Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffs

gaben 0.1970 g Substanz 0.6481 Kohlensäure und 0.1843 g Wasser.

	Gefunden (Cantzler)	Berechnet für $C_{10}H_{14}$
C	89.55	89.55 pCt.
H	10.39	10.45 »

Hiernach ist es also erwiesen, dass Menthol durch geeignete Oxydationsmittel glatt in Cymol umgewandelt werden kann, indem Wasser abgespalten wird und die Hexamethylenwasserstoffatome aboxydirt werden, nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{20}O + O_2 = C_{10}H_{14} + 3\,H_2O.$$

Die Anwendung von wasserfreiem Kupfersulfat als Oxydationsmittel dürfte vielleicht auch in anderen Fällen nützlich sein. Trockenes Kalium-Bichromat oder Permanganat sind weniger empfehlenswerth; bei niederen Temperaturen wirken sie zu schwach, bei höheren treten heftige Explosionen auf.

Menthyläthyläther, $C_{10}H_{19}OC_2H_5$.

Es sind bisher mehrere Ester des Menthols bekannt, aber kein Aether. Den oben bezeichneten kann man nach folgendem Verfahren leicht gewinnen. In ca. 30 g vollkommen entwässertem Toluol werden 50 g Menthol gelöst, mit ungefähr 8 g Natrium versetzt und unter Rückfluss im Oelbad zum lebhaften Sieden erhitzt. Erst nach etwa 15stündiger Einwirkung ist die theoretische Menge Natrium (7.4 g)

[1]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass zum Dichten der Korkverschlüsse bei Vacuumdestillationen dicke Collodiumlösung die besten Dienste leistet. Die Korke werden hierdurch wie glasirt und absolut luftdicht.

aufgenommen. Es bildet sich wahrscheinlich als Zwischenproduct ein Krystallmenthol enthaltendes Alkoholat, welche Doppelverbindung nur allmählich zerfällt [1]). Nach beendeter Reaction wird der Rest des Natriums entfernt, die Mentholatlösung mit Jodäthyl in einigem Ueberschuss versetzt und im Oelbad bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht. Das gebildete Jodnatrium wird hierauf mit Wasser ausgeschüttelt, das Toluol und überschüssiges Jodäthyl abdestillirt, mit Natrium einige Stunden im Oelbade gekocht und über Natrium in der Luftleere fractionirt. Die auf diese Weise von jeder Spur noch etwa unangegriffenen Menthols befreite Substanz ging bei einem Druck von 24 mm zu 4/5 bei 104—105° (F. i. D.) über, der Rest bei 105—107°. Die erste, völlig reine Fraction siedet bei einem Druck von B_0 = 750 mm bei 211.5—212° (F. i. D.).

Der Menthyläthyläther, $C_{10}H_{19}OC_2H_5$, bildet eine farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit, von sehr schwachem, an Menthol erinnerndem Geruch. Die Analyse ergab:

Substanz 0.1612, CO_2 0.4628, H_2O 0.1862.

	Gefunden (Biltz)	Ber. für $C_{12}H_{24}O$
C	78.30	78.26 pCt.
H	12.83	13.04 »

Diese Substanz wurde zu den physikalischen Messungen benutzt. Sie wurde ferner in der Absicht dargestellt, um durch Oxydation in einen Cymophenoläther übergeführt zu werden, welcher die Ortsbestimmung für das Hydroxyl des Menthols, das selbst sich zu leicht abspaltet, ermöglichen würde. Die betreffenden Versuche sind noch nicht beendet und sollen daher erst später mitgetheilt werden. Auch über das durch Entziehung von Wasser aus dem Menthol erhältliche Menthen, $C_{10}H_{18}$, wird in einer nächsten Abhandlung berichtet werden. Es wurde ferner noch das dem Menthol zugehörige Keton $C_{10}H_{18}O$, das Menthon, in den Kreis der Untersuchung gezogen. Hierüber wird, aus in der Folge ersichtlichen Gründen, weiter unten die Rede sein.

2. Borneol.

Das Borneol, $C_{10}H_{18}O$, entsteht bekanntlich aus dem gewöhnlichen oder Japancampher durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen. Da der Campher ein Keton ist, so stellt das Borneol den entsprechenden secundären Alkohol dar. Die Frage nach der atomistischen Structur desselben fällt also zusammen mit der Frage nach der Constitution des Camphers. Dieser letztere, bei weitem reactionsfähigere und auch leichter spaltbare Körper, ist deshalb einer chemischen Untersuchung leichter zugänglich. Ich habe es daher auch für

[1]) J. W. Brühl und H. Biltz, Notiz über Alkoholate, diese Berichte XXIV, 649. 1891.

zweckmässig erachtet, den Campher zum Gegenstand eines eingehenderen chemischen Studiums zu wählen und mich begnügt, die dort erhaltenen Resultate am Borneol im Wesentlichen mittelst physikalischer Untersuchungsmethoden zu prüfen. Es leitete mich hierbei der Gedanke, dass gerade das Borneol, aus gleich zu erörternden Gründen, besonders günstige Umstände für eine physikalische, und zwar für die optische Methode darbietet. Die im folgenden beschriebenen Borneolderivate wurden also hauptsächlich für physikalische Zwecke dargestellt.

Das zu den Versuchen in Anwendung gekommene Borneol wurde aus Campher bereitet, theils nach der Methode von Jackson und Menke[1]) modificirt von Immendorff[2]) und von Wallach[3]), nämlich mittelst Natrium und Alkohol, theils auch nach dem früheren Verfahren von Baubigny[4]), aus borneolkohlensaurem Natrium. Ueber eine weitere, und zwar die beste Darstellungsmethode für Borneol wird weiter unten, beim Campher, berichtet werden. Dieses letztere Verfahren wurde erst später aufgefunden, nachdem die zu besprechenden Borneolabkömmlinge bereits mittelst des älteren Borneolmaterials hergestellt waren.

Das nach Jackson und Menke, oder nach Baubigny gewonnene Rohborneol wurde zunächst zwei Mal mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Borneol setzt sich im Kühlrohr an und wird, wenn dies zu verstopfen droht, mit einem Glasstab herausgestossen. Das so erhaltene rein weisse Product schmolz nach dem Abpressen und Trocknen bei etwa 202 bis 203°. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Petroläther erhält man schliesslich grosse, tafelförmige Krystalle und alsdann erst ist das Borneol rein. Nicht ganz reines, Campher enthaltendes Product schiesst in eigenthümlichen, federförmigen Aggregaten an. Aus Borneolkohlensäure dargestelltes Präparat ist nach meinen Erfahrungen leichter rein zu erhalten. Es schmilzt bei 206—207° uncorr. Mit Natrium und Alkohol gewonnenes zeigte einen um etwa 1° niedrigeren Schmelzpunkt.

Bornyläthyläther, $C_{10}H_{17}OC_2H_5$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde aus borneolkohlensaurem Natrium gewonnenes Borneol benutzt. In ätherischer Lösung wirkt Borneol nur äusserst langsam auf Natrium oder Kalium ein, viel schwächer als Campher. Auch in Toluol ist die Einwirkung nicht

[1]) C. Loring, Jackson & A. E. Menke, Amer. chem. Journ. 5, 270. 1883, 6, 404, 1885.

[2]) H. Immendorff, diese Berichte XVII, 1036. 1884.

[3]) O. Wallach, Lieb. Ann. **230**, 225, 1885.

[4]) H. Baubigny, Zeitschr. Chem. 1868, 298, 481, 647; Bull. soc. chim. (2) **10**, 110, 210. 1868; Ann. chim. phys. (4) **19**, 221. 1870.

ausgiebig genug und es wurde schliesslich Xylol als Lösungsmittel gewählt. Die Einwirkung der Borneollösung auf das Natrium erfolgt erst bei höherer Temperatur, wenn das Metall geschmolzen ist. Zuerst sehr lebhaft, wird sie, gerade wie beim Menthol, immer schwächer und ist bei Anwendung von 50 g Borneol, in ca. 120 g Xylol gelöst, erst nach etwa 16 stündigem Kochen beendigt, indem die theoretische Menge (1 Atom) Natrium aufgenommen wird. Die übrige Behandlung, Kochen mit Jodäthyl bis zur Neutralität u. s. w., geschah ganz wie vorher bei Menthyläthyläther beschrieben worden ist. Es wurden aus der obigen Quantität 49 g eines durch Destillation über Natrium in vacuo von den letzten Spuren Borneols befreiten Oeles gewonnen, welches bei einem Druck von 20 mm bei 97°, bei 48 mm bei 120°, bei 750 mm bei 204 bis 204.5° (F. i. D.) überging.

Der Bornyläthyläther stellt eine wasserhelle, dickliche Flüssigkeit dar, von schwachem, aber lange anhaftendem und ziemlich widerlichem Geruch.

0.2113 g Substanz verbrannten zu 0.6133 CO_2 und 0.2342 H_2O.

	Gefunden (Biltz)	Ber. für $C_{12}H_{22}O$
C	79.16	79.12 pCt.
H	12.31	12.09 pCt.

Eine kleinere und wohl auch minder reinere Portion dieses Körpers wurde als Nebenproduct bei der weiter unten beschriebenen Darstellung des Aethylcamphers nach Baubigny gewonnen. Dieses Präparat ging bei ca. 37 mm Druck ungefähr bei 109° über, bei 750 mm zwischen 203—204.5° (Siedepunkt nach Baubigny 202°). Die Eigenschaften waren dieselben wie bei dem vorhin erwähnten Präparat.

Bornylmethylenäther, $(C_{10}H_{17}O)_2CH_2$.

Eine Verkettung zweier Molekel ist bisher weder beim Campher noch beim Borneol gelungen. Es bot aber eine solche besonderes Interesse, insofern zu erwarten war, dass hierdurch die physikalischen Kriterien der structurellen Beschaffenheit verdoppelt würden und somit die chemische Constitution in ihren Wirkungen um so frappanter in Erscheinung treten würde. Das Borneol, als Alkohol, bot für ein derartiges Zusammenschweissen von vornherein mehr Aussicht auf Erfolg und aus dem Grunde wurde denn auch dieser Körper zu dem Versuche gewählt. Derselbe ist denn auch, freilich nach mehreren vergeblichen Anläufen, gelungen.

Es wurden zuerst Versuche zur synthetischen Darstellung des Dibornyläthers, $(C_{10}H_{17})_2O$, gemacht, welchen Bruylants[1]), allerdings nur aus der Elementaranalyse schliessend, im Baldrianöl ge-

[1]) G. Bruylants, diese Berichte XI, 456. 1878.

funden haben will und den er als eine bei 285 — 290° siedende Flüssigkeit beschreibt. Aber alle Bemühungen waren vergeblich. Denn weder Natrium- noch Kaliumborneolat geben mit Bornyljodid, -bromid oder -chlorid den gewünschten Aether, ebenso wenig die genannten Borneolate mit Jod, noch Borneol mit concentrirter Schwefelsäure. Bei allen diesen Versuchen wurde entweder Borneol wiedergewonnen, oder es hatte sich Camphen gebildet. Bornylchlorid in Toluollösung mit trocknem Silberoxyd behandelt giebt Chlorsilber, Wasser und Camphen, und zwar geht diese Umsetzung bei Wasserbadtemperatur quantitativ vor sich. Es muss hiernach dahingestellt bleiben, ob der gesuchte Aether überhaupt existenzfähig ist und ob die von Bruylants dafür gehaltene »grünliche, syrupähnliche« Flüssigkeit den betreffenden Körper darstellt.

Dagegen glückte es, den Bornylmethylenäther zu fassen.

92.4 g Borneol wurden mit 150 g absolut trocknem Xylol und 14 g Natrium in eine klare Lösung von Natriumborneolat übergeführt. Diese wurde mit ca. 85 g Methylenjodid im Oelbade auf 140° erhitzt und dann weiter wie bei Menthyl- und Bornyl-Aethyläther beschrieben behandelt. Nachdem schliesslich das Xylol mit Colonne abfractionirt war, wurde bei 30 mm Druck über Natrium destillirt. Zuerst ging zwischen 65—130° eine farblose Flüssigkeit über, später, bei 150 bis 160°, ein fester Körper. Von der flüssigen Substanz wird weiter unten die Rede sein.

Die feste Masse, das hauptsächlichste Reactionsproduct, wurde aus Petroläther wiederholt umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise prächtige, wasserhelle, rhombische Prismen, welche leicht über 1 cm lang und mehrere Millimeter dick in ausgezeichneter Ausbildung gewonnen werden können. Die Ergebnisse der krystallographischen und optischen Untersuchung wird man in der nächsten Abhandlung finden.

Der Bornylmethylenäther, $(C_{10}H_{17}O)_2CH_2$, schmilzt bei 167—168° und erstarrt bei 167—166.5°. In geschmolzenem Zustande zeigt er eine prachtvolle bläulich-gelbe Fluorescenz. Der Siedepunkt wurde nicht besonders festgestellt; nach dem Ergebnisse der Destillation bei 30 mm Druck wird die Substanz unter normaler atmosphärischer Pression wohl in der Nähe von 300° sieden. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

I. 0.2210 g Substanz lieferten 0.6407 g Kohlensäure und 0.2258 g Wasser.

II. 0.2084 g Substanz lieferten 0.6004 g Kohlensäure und 0.2115 g Wasser.

	Gefunden (Biltz). I.	II.	Berechnet für $C_{21}H_{36}O_2$
C	79.05	78.57	78.75 pCt.
H	11.35	11.28	11.25 »

Bornylmethyläther, $C_{10}H_{17}\cdot O\cdot CH_3$.

Die vorhin erwähnte, als Nebenproduct erhaltene, in der Luftleere bei 65—130° übergegangene Flüssigkeit wurde nochmals mit Natrium am Rückflusskühler mehrere Stunden gekocht, in vacuo über Natrium abdestillirt und alsdann mittelst des Henninger-Le Bel-schen Aufsatzes systematisch fractionirt. Als Hauptmenge wurde etwa 5 g einer farblosen, bei 193.5—195°, Bar. = 752 mm, und bei 96.5—99.5°, Bar. = 38 mm, übergehenden Flüssigkeit erhalten. Der eigenthümlich widerliche, deutlich an Bornyläthyläther erinnernde Geruch derselben führte auf die Vermuthung, dass hier wohl Bornylmethyläther vorliegen könnte, was denn auch in der That durch alle physikalischen Eigenschaften und auch durch die Elementarzusammensetzung bestätigt wurde. Baubigny[1]) giebt als Siedepunkt des Methyläthers bei 733 mm 194.5° an, was mit meiner Beobachtung gut übereinstimmt. Die Bildung eines Methyläthers aus Methylenjodid, zunächst befremdlich, ist doch nicht ohne Analogie. Gorboff und Kessler[2]) fanden zum Beispiel unter den Producten der Einwirkung von Methylenjodid auf Natriumisobutylat auch den Methylisobutyläther. Die Analyse ergab:

I. 0.2025 g Substanz lieferten 0.5732 g Kohlensäure und 0.2113 g Wasser.

II. 0.2207 g Substanz lieferten 0.6247 g Kohlensäure und 0.2351 g Wasser.

	Gefunden (Biltz).		Berechnet
	I.	II.	für $C_{11}H_{20}O$
C	77.20	77.20	78.57 pCt.
H	11.59	11.83	11.90 »

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass die Substanz noch nicht vollkommen rein war, wie übrigens bei der geringen Menge derselben und der hier einzig möglichen Reinigungsmethode durch fractionirte Destillation kaum anders zu erwarten war. Der Feststellung der Identität der vorliegenden Verbindung auch durch das spectrometrische Verfahren that indessen, wie aus der folgenden Mittheilung zu entnehmen, die geringe Verunreinigung keinen Eintrag.

3. Campher.

Einwirkung von Natrium auf Campher.

Durch directe Einwirkung von Natrium auf Campher, gelöst in einem indifferenten Mittel, erhält man bekanntlich neben Natriumcampher auch Natriumborneolat, indem der bei Bildung des ersteren Körpers frei werdende Wasserstoff einen weiteren Theil des Camphers reducirt. Aus diesem Gemenge von Natriumverbindungen gewisse

[1]) H. Baubigny, Ann. chim. phys. (4) 19, 221. 1870.

[2]) A. Gorboff und A. Kessler, Journal f. prakt. Chemie 41, 254. 1890.

Campherderivate rein darzustellen, zum Beispiel die alkylirten Abkömmlinge, bietet so beträchtliche Schwierigkeiten, dass die Gewinnung reinen Natriumcamphers sehr wünschenswerth erschien.

Es wurde zunächst versucht, durch Hinzufügen von verschiedenen leicht reducirbaren Substanzen zu der mit Natrium beschickten und dann erhitzten Lösung von Campher in Toluol oder Xylol die Borneolbildung zu verhindern. Aber dieselbe konnte hierdurch nicht hintangehalten werden. Alsdann wurde versucht, durch Einwirkung von in Toluol oder Xylol dargestelltem alkoholfreiem Natriummethylat oder -äthylat[1]) auf Campher bei verschiedenen Temperaturen den Natriumcampher zu erhalten, auch diese Versuche blieben indessen erfolglos, indem der Campher hierbei überhaupt kaum verändert wurde. Bessere Resultate lieferte die Behandlung einer Xylollösung von Bromcampher mit Natrium in der Siedehitze; allein es entstehen merkwürdiger Weise auch bei dieser Reaction so beträchtliche Mengen von Borneol, dass der gewünschte Zweck nicht erreicht wird. Die relativen Quantitäten des bei diesen Reactionen gebildeten Natriumcamphers wurden in der Weise bestimmt, dass nach einiger Zeit in die heissen Lösungen Kohlensäure eingeleitet und die Mengen entstandener Camphercarbonsäure und Borneolkohlensäure, resp. Borneol, festgestellt wurden. Vorläufig erscheint es hoffnungslos, reinen Natriumcampher gewinnen zu können.

Aethylcampher.

Zur Darstellung von flüssigen Alkylcamphern, deren optische Untersuchung Interesse bot, musste daher auf das alte Verfahren zurückgegriffen werden. Baubigny giebt an, dass er Aethylcampher durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Gemisch von Natriumcampher und Natriumborneolat erhalten und durch Fractionirung vom Aethylborneolat getrennt habe. Bei Wiederholung des Versuches ergab sich die Richtigkeit jener Angaben, indessen ist die Ausbeute sowohl an Aethylbornyläther, als auch an Aethylcampher sehr unbefriedigend, indem merkwürdiger Weise bei obiger Synthese der grösste Theil des Camphers aus der Natriumverbindung regenerirt wird und vielleicht auch, was nicht näher untersucht wurde, Borneol entsteht. Aus einer Grammmolekel Campher (152 g) und der entsprechenden Menge von Natrium und Jodäthyl wurden schliesslich kaum 10 ccm annähernd reinen Bornyläthyläthers, dessen Eigenschaften im Vorstehenden erwähnt wurden, gewonnen, und ferner 22 g eines zwischen 217—245° siedenden Productes, welches nach Baubigny die Hauptmenge des Aethylcamphers enthält. Durch mehrfach wiederholte Behandlung mit kleinen Portionen Natrium und Destillation in vacuo konnten

[1]) J. W. Brühl und H. Biltz, über die Darstellung von alkoholfreien Alkoholaten, diese Berichte XXIV, 649. 1891.

schliesslich ca. 8 g annähernd reinen Aethylcamphers gewonnen werden, welcher bei 42 mm Druck zwischen 131—136° überging. Diese zur optischen Untersuchung benutzte Substanz stellte eine wasserhelle, schwach campherartig riechende Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung dar.

0.1868 g Substanz lieferten 0.2016 g Wasser und 0.5515 g Kohlensäure.

	Gefunden (Biltz).	Ber. für $C_{12}H_{20}O$
C	80.52	80.00 pCt.
H	11.99	11.11 »

Die Verbindung enthielt also noch eine kleine Beimengung eines kohlenstoff- und wasserstoffreicheren Körpers — wie aus Folgendem ersichtlich, wahrscheinlich Diäthylcampher —, von welcher sie der geringen Menge halber nicht vollständig befreit werden konnte.

Bei der Abscheidung des Aethylcamphers aus der Rohfraction 217—245° wird nach Baubigny's Vorschrift, wie vorher erwähnt, wiederholt mit kleinen Portionen Natrium destillirt. Es fiel mir hierbei auf, dass immer wieder Natrium aufgenommen wurde, obwohl die Substanz des hohen Siedepunkts halber kaum noch Campher oder Borneol enthalten konnte. Ich kam daher auf den Gedanken, ob nicht etwa der Aethylcampher selbst noch auf Natrium einwirkt. Und dies ist in der That der Fall.

Das wie vorher beschrieben möglichst gereinigte Präparat wurde, nachdem es zur optischen Untersuchung gedient und auch durch diese als nahezu reiner Aethylcampher identificirt worden war, mit Xylol vermischt und mit einem Ueberschuss von Natrium anhaltend gekocht. Es war auf 1 Mol. Aethylcampher fast genau 1 At. Natrium aufgenommen worden und auf dieses Product reagirte Jodäthyl auf's Neue, unter Abscheidung von Jodnatrium. Nach der üblichen Behandlung wurden schliesslich einige Kubikcentimeter eines schwach zimmtähnlich riechenden Oeles erhalten, welches bei 10 mm Druck zwischen 156—168° gleichmässig überging. Obwohl natürlich an eine Reindarstellung des Products bei so beschränktem Material nicht zu denken war, so ging doch aus diesen Versuchen mit Sicherheit hervor, dass der Aethylcampher nicht nur wie der Campher selbst ein Natriumatom, sondern dass er auch noch ein zweites Alkyl aufzunehmen vermag — eine Beobachtung, welche sich für das weitere Studium in der Camphergruppe als sehr fruchtbringend erwies.

Camphocarbonsäure und Derivate.

Da die Darstellung von Alkylcamphern im Zustande vollkommener Reinheit nach der Methode von Baubigny, wie aus Vorstehendem ersichtlich, kaum zu überwindende Schwierigkeiten bietet, so war ich bestrebt anderweitige Derivate des Camphers von flüssigem

Aggregatzustand zu gewinnen und wählte hierzu die Abkömmlinge der Camphocarbonsäure. Diese Säure wurde anfänglich nach den Angaben Baubigny's dargestellt.

Nach Baubigny [1]) wird Camphocarbonsäure erhalten, indem eine Lösung von 1 Mol. Campher in Toluol mit nicht ganz 1 At. Natrium erhitzt wird *bis zur Lösung des Metalls* und indem alsdann in die heisse Lösung trockene Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet wird. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgeschüttelt und die wässerige Lösung einige Tage stehen lassen, es scheidet sich alsdann Borneol aus. Wenn das Filtrat sich beim Stehen nicht weiter trübt, wird es mit Säure versetzt, wodurch, falls die Lösung concentrirt ist, ein Theil der Champhocarbonsäure ausfällt, das gelöst gebliebene kann ausgeäthert werden.

Nach diesem Verfahren ist bisher die Camphocarbonsäure ausschliesslich gewonnen worden; es machen sich jedoch bei demselben verschiedene ungünstige Umstände geltend. Selbst beim Arbeiten mit geringen Mengen (23 gr. Natrium auf 152 gr. Campher) bedarf es mindestens 5 bis 8 Stunden bis alles Natrium verschwunden ist. Die Angabe Baubigny's, dass nicht ganz die theoretische Menge, 1 At. Natrium aufgenommen werden kann, beruht auf Irrthum. Leitet man in die tiefbraun gefärbte Lösung Kohlensäure ein, so dauert es wieder viele Stunden bis zur Sättigung. Bei weiterer Verarbeitung erhält man zunächst unreines Borneol als bräunliche Masse in leidlich befriedigender Ausbeute, Camphocarbonsäure dagegen nur in unverhältnissmässig geringer Menge, meist harzig und nur durch häufiges Umkrystallisiren und anderweitige Behandlung[2]) zu reinigen. Ein grosser Theil des Camphers bleibt unangegriffen in der abgeschiedenen Toluollösung zurück.

Nach Baubigny findet die Reaction nach folgenden Gleichungen statt:

a) $2\,C_{10}H_{16}O + 2\,Na = \underset{\text{Natriumcampher}}{C_{10}H_{15}NaO} + \underset{\text{Natriumborneolat}}{C_{10}H_{17}ONa}$

b) $C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}ONa + 2\,CO_2 =$
$\underset{\text{Camphocarbonsaures Natrium}}{C_{10}H_{15}(CO_2Na)O} + \underset{\text{Borneolkohlensaures Natrium.}}{C_{10}H_{17}O\,.\,CO_2Na}$

Diese bisher allgemein angenommenen Gleichungen haben sich indessen, wie aus dem folgenden hervorgeht, als unrichtig herausgestellt. Hierauf deutete schon der Umstand, dass nach dem Baubigny-schen Verfahren stets eine grosse Menge Campher unangegriffen blieb,

---

[1]) H. Baubigny, Ann. chim. phys. (4) 19, 221. 1870.

[2]) J. Kachler u. V. Spitzer, Monatsh. f. Chem. 2, 233. 1881.

die Ausbeute an Borneol keine genügende und diejenige an Camphocarbonsäure, wie schon erwähnt, sehr mangelhaft war. Die vorhin bei Aethylcampher besprochenen Beobachtungen und auch die weiter unten anzuführenden Erfahrungen an dem Ester der Camphocarbonsäure ergaben, dass der Campher nicht, wie man bisher glaubte, nur ein, sondern dass er unter geeigneten Bedingungen zwei Atome Metall aufnehmen kann. Da der frei werdende Wasserstoff nicht entweicht, sondern vollständig zu Reductionszwecken verbraucht wird, so findet alsdann die Einwirkung des Natriums auf Campher aller Wahrscheinlichkeit nach in der durch folgende Gleichung ausgedrückten Weise statt:

$$3\,C_{10}H_{16}O + 4\,Na = C_{10}H_{14}ONa_2 + 2\,C_{10}H_{17}ONa$$

Ob Natrium allein in obigem Verhältniss von einer Campherlösung aufgenommen wird habe ich indessen nicht besonders festgestellt, ich halte es, wegen der Darstellbarkeit von Monäthylcampher, nicht gerade für wahrscheinlich, wohl aber habe ich gefunden, dass dies mit grösster Leichtigkeit unter Zuhülfnahme einer ergänzenden Verwandtschaft geschieht, nämlich bei *gleichzeitiger* Einwirkung von Kohlensäure und unter Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels. Als solches ergab sich flüchtiges Ligroïn und noch besser Aether.

Natrium wird von einer ätherischen Campherlösung allmählich verzehrt, in eine weisse Gallerte verwandelt. Diese, schon in der Kälte eintretende, Reaction vollzieht sich indessen, selbst bei der Siedetemperatur des Aethers, äusserst langsam und bedarf bei Anwendung von nur 15 gr Campher mehrerer Tage bis zur Vollendung. Kohlensäure wirkt zwar auf das Product ein, jedoch weder in der Kälte noch in der Wärme in einigermaassen befriedigender Weise. Ganz anders aber, wenn alle drei Reagentien zu gleichzeitiger Einwirkung kommen.

Darstellung von Camphocarbonsäure und Borneol.

Man verfährt wie folgt:

In eine doppelt tubulirte und mit einem gut functionirenden Kühler verbundene Vorlage, welche 1 bis $1^1/_2$ l absoluten Aether und 46 g *haarfeinen* Natriumdrahts[1]) ($^4/_2$ Grammatome) enthält, werden 228 g Campher ($^3/_2$ Grammmolekel) in nussgrossen Stücken

[1]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass zur Herstellung feinen Natrium- oder Kaliumdrahtes (ich verwende solchen bis zu einem Durchmesser von ca. $^1/_5$ mm.) nur durch Umschmelzen unter Toluol gereinigtes Metall benutzt werden sollte. Anderenfalls verstopft sich die Presse leicht und es können bei Anwendung von Kalium gefährliche Explosionen vorkommen. Gelegentlich einer solchen wurde die das Kalium enthaltende Stahlhülse von ungefähr 1 cm Wandstärke gesprengt. Das ein Mal unter Toluol zu einem blanken Regulus zusammengeschmolzene Metall ist dagegen für alle

auf ein Mal eingetragen und sofort ein kräftiger Strom trockener Kohlensäure hineingeleitet. Der Kolbeninhalt beginnt sich bald zu erwärmen und wenn derselbe eine Temperatur von ca. 30° erreicht hat, so vollzieht sich eine äusserst lebhafte Reaction. Der Aether gelangt in stürmisches Sieden und das Natrium wird rasch aufgezehrt. Es ist vortheilhaft, den flüssigen Kolbeninhalt nicht zu kühlen, dagegen den oberen Theil des Kolbens von vornherein durch einen Eisbeutel kalt zu halten und die Reaction nur für den Fall sie zu heftig zu werden droht durch Aufgiessen von Eiswasser zu mässigen. Alsdann vollzieht sich die Einwirkung ebenso rasch wie glatt und die Ausbeute ist die beste. Die Lösung bleibt während des Vorganges zunächst klar und wasserhell, trübt sich dann plötzlich und scheidet einen massenhaften, schneeweissen Niederschlag ab. Wenn dieser sich nicht mehr zu vermehren scheint und alles Metall verzehrt ist, was gegen Ende der Reaction durch Erwärmen beschleunigt werden kann, so ist die Einwirkung vollzogen und man lässt im Kohlensäurestrome erkalten. Bei Einhaltung der obigen Mengen dauert der Vorgang eine Stunde.

Zu dem nahezu ganz festen Kolbeninhalt wird alsdann, um eine Entzündung durch etwa noch vorhandene Natriumflitter zu vermeiden, nicht Wasser, sondern etwa 1 kg zerstossenes Eis hinzugefügt und sobald als Lösung erfolgt ist, die noch eiskalte, wässerige Flüssigkeit von der ätherischen getrennt. Beim Verdunsten des abgehobenen Aethers bleibt fast kein Rückstand, falls die obigen Verhältnisse eingehalten werden. Hat man dagegen auf 2 Mol. Campher nur 1 Atom Natrium genommen, so hinterlässt der Aether eine beträchtliche Menge unangegriffenen Camphers.

Die wässerige Lösung des Reactionsproductes ist farblos und scheidet bei Zimmertemperatur (daher die Trennung von dem Aether, welcher Borneol löst, in der Kälte und rasch erfolgen muss) sehr bald reines, vollkommen farbloses, in Tafeln krystallisirtes Borneol aus, welches aus Ligroïn in grossen Krystallen von dem bisher noch nicht beobachteten hohen Schmelzpunkt 208—208.5° (Plowmann und ebenso Wallach geben 206—207° an) anschiesst. Nach ca. 24 Stunden ist der grösste Theil des Borneols, durch spontane Zerlegung des in der wässrigen Lösung enthaltenen borneolkohlensauren Natriums entstanden, abgeschieden. Das Filtrat wird auf höchstens 50° angewärmt, wobei der Rest des Borneols in feinen Flittern ausfällt. Die klar

Verwendungen rein genug. Es ist nicht unter Petroleum oder Toluol, wie es meist geschieht, aufzubewahren, sondern unter flüchtigem Ligroïn. In diesem halten sich die Metalle, namentlich das Natrium, sehr lange nahezu ganz unverändert und können so unmittelbar, ohne beschnitten zu werden, zur Anwendung kommen.

filtrirte Lösung wird hierauf mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure angesäuert. Unter sehr starker Entwicklung von Kohlendioxyd fällt ein massenhafter schneeweisser Niederschlag von Camphocarbonsäure aus. Das Filtrat enthält noch geringe Mengen der Säure, welche durch Eindampfen gewonnen werden können. Die so erhaltene Camphocarbonsäure löst sich beim Schütteln mit warmem Wasser (Kochen ist zu vermeiden) sehr leicht auf (zum Unterschied von nach Baubigny dargestellter unreiner Säure, deren Lösung sich auch nicht ohne erhebliche Zersetzung eindampfen lässt) und beim Erkalten krystallisirt dieselbe alsbald in absolut ungefärbten, prächtigen Nadeln von mehreren Centimeter Länge. Die Ausbeute sowohl an Borneol als auch an Camphocarbonsäure ist eine nahezu theoretische. Beide Körper sind auf diese Weise am leichtesten rein und in beliebigen Quantitäten darstellbar.

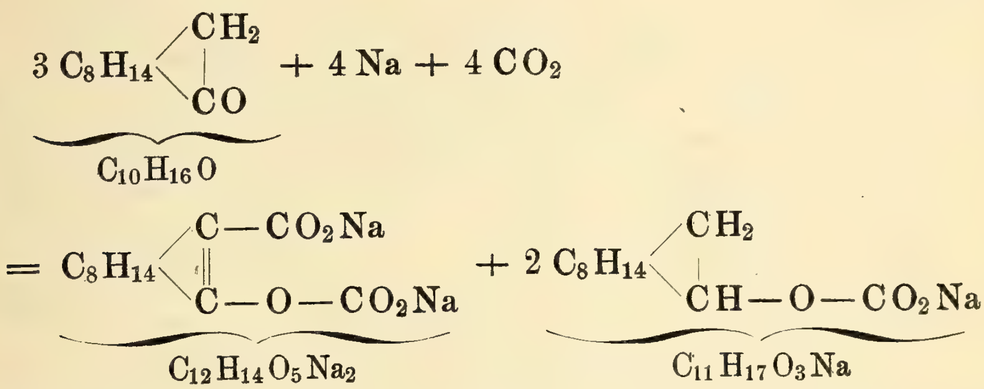
Die Reaction kann, wie schon erwähnt, fast eben so gut in leicht flüchtigem Ligroïn wie in Aether vorgenommen werden. Die Einwirkung erfolgt dann bei ca. 60° und vollzieht sich ebenfalls sehr rasch. Auch hier sind die Producte sofort rein und die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig.

In Toluollösung verläuft der Process — auch in dem Falle gleichzeitiger Einwirkung aller drei Reagentien — viel weniger günstig. Die Reactionstemperatur liegt dann nämlich gegen 80°, also in der Nähe des Schmelzpunktes des Natriums. Dasselbe verflüssigt sich daher leicht und reagirt alsdann wegen der geringen Oberfläche obwohl bei höherer Temperatur doch nur träge. Qualität und Quantität der Producte sind demgemäss viel weniger befriedigend.

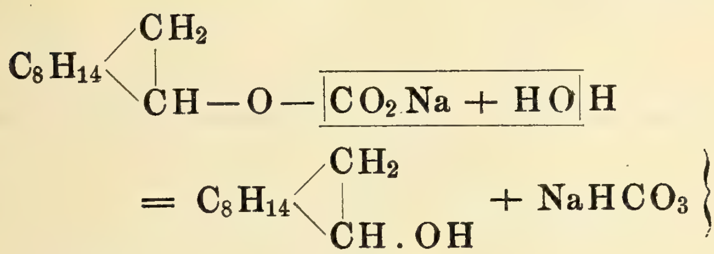
Das vorher beschriebene Verfahren unterscheidet sich demnach von dem älteren Baubigny's zunächst durch ein anderes Mengenverhältniss der Reagentien, ferner dadurch, dass die Natriumverbindungen gar nicht besonders dargestellt werden, sondern dass Kohlensäure und Natrium zugleich auf den Campher einwirken, endlich auch durch eine derart niedere Reactionstemperatur, dass das Metall in fester Form und daher mit enormer Oberfläche zur Anwendung kommen kann. Da nun bei diesem Verfahren, ungeachtet der niederen Temperatur, der Process ausserordentlich rasch verläuft, so erklärt sich dadurch die vorzügliche Ausbeute und die tadellose Reinheit der Producte.

Man könnte den Vorgang vielleicht in der Art auffassen wollen, dass man annimmt, es wirke zunächst Natrium auf Campher, indem an die von zwei Wasserstoffatomen innegehabten Stellen zwei Atome Metall treten, also unter Bildung eines directen Substitutionsproductes, eines Binatriumcamphers, und dass dieses Zwischenproduct dann in statu nascendi mit Kohlensäure reagire. Allein es wäre in diesem Falle anstatt Camphomonocarbonsäure eine Camphobicarbonsäure zu

erwarten, welche thatsächlich nicht erhalten wird, und man hätte daher weiter anzunehmen, dass die Bicarbonsäure, wenn sie aus ihrem Natriumsalze in Freiheit gesetzt wird, schon in der Kälte in die Monocarbonsäure zerfällt. Da aber zu einer derartigen Annahme ein bestimmter Anlass nicht vorliegt, vielmehr, wie aus dem Folgenden ersichtlich, eine Camphobicarbonsäure auch in Form von Ester nicht existirt, so halte ich dafür, dass der Vorgang der gleichzeitigen Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Campher in folgender Weise zu formuliren ist:

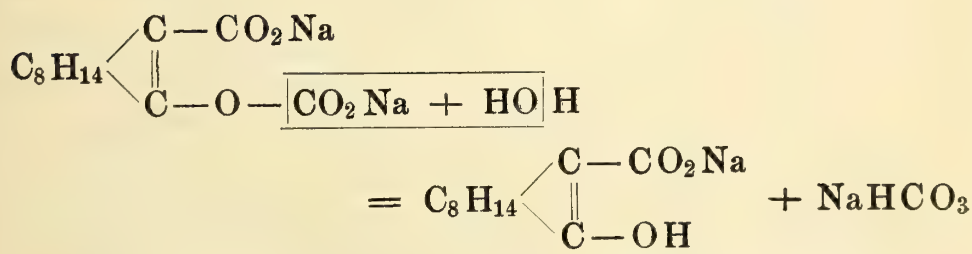


Ferner die Einwirkung des Wassers auf die Producte:

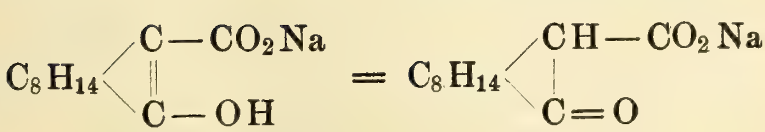


nach Baubigny

Borneol



tautomere Form des camphocarbonsauren Natriums

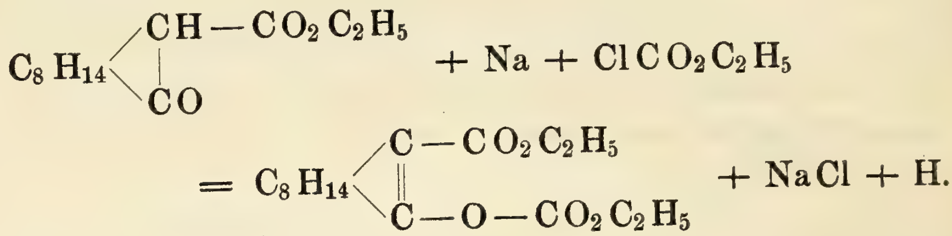


camphocarbonsaures Natrium.

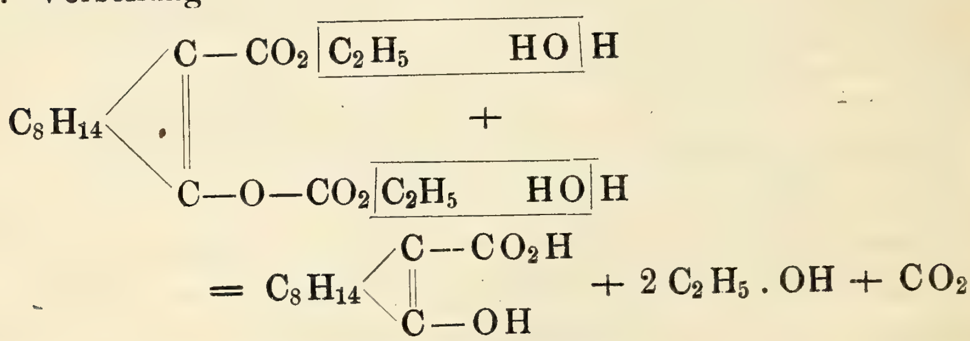
Diese Anschauungen stützen sich auf folgende Versuche: Der Aethylester der Camphocarbonsäure bildet, wie weiter unten beschrieben wird, mit Natrium und Chlorkohlensäureester ein flüssiges Product, welches sich von ersterem Körper durch Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen die Gruppe $CO_2C_2H_5$ ableitet. Es liegt aber in dieser

neuen Verbindung nicht etwa ein Bicarbonsäureester vor, sondern ein eigenthümlicher Körper, welcher zugleich Carbonsäureester und Kohlensäureester ist und, wie die spectrometrische Untersuchung lehrte, im Gegensatz zum Camphocarbonsäureester eine Aethylenbindung enthält. Dem entsprechend liefert jener neue Körper bei der Verseifung mit alkoholischem Kali in der Kälte und bei darauf folgendem Ansäuern keine Bicarbonsäure, sondern gewöhnliche Camphocarbonsäure. Diese Thatsachen lassen sich durch folgende Formeln darstellen:

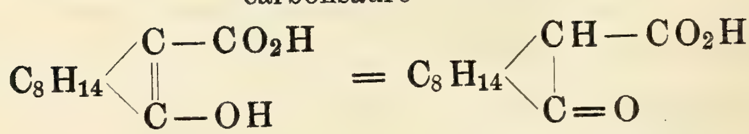
1. Bildung:



2. Verseifung:



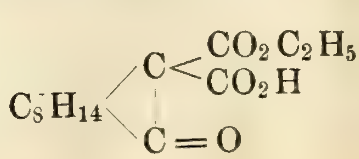
tautomere Form der Camphocarbonsäure



Camphocarbonsäure.

Zur weiteren Prüfung der Frage, ob in dem Campher nur eins oder beide Wasserstoffatome der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe durch Natrium ersetzbar sind, wurde ferner der folgende Versuch angestellt: Es wurde Natrium (1 Atom) in einer Mischung von 1 Molekel camphocarbonsaurem Aethyl und Toluol aufgelöst und in die heisse Lösung trockene Kohlensäure während einiger Stunden eingeleitet. Nach dem Ausschütteln mit Wasser wurde das Toluol abgedampft, wobei der grösste Theil des ursprünglichen Esters wiedergewonnen wurde. In der alkalisch wässrigen Lösung war ausser einer sehr kleinen Menge von Camphocarbonsäure (durch theilweise Verseifung des Esters entstanden) nichts anderes enthalten. Eine Verbindung

$C_{10}H_{14}O(CO_2C_2H_5)(CO_2H)$ =



war also nicht entstanden. Vielmehr hatte die Natriumverbindung des camphocarbonsauren Aethyls entweder gar nicht mit Kohlensäure reagirt, und beim Zusammentreffen mit Wasser war der Ester regenerirt worden:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C-CO_2C_2H_5 \\ \| \\ C-O\,|\,Na \quad + HO\,|\,H \end{array}\right. = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH-CO_2C_2H_5 \\ | \\ C=O \end{array}\right. + NaOH,$$

oder es war eine Kohlensäureverbindung entstanden, welche aber schon durch Wasser zerlegt wurde und also unmöglich ein Bicarbonsäurederivat sein konnte:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C-CO_2C_2H_5 \\ \| \\ C-O-|\,CO_2Na + HO\,|\,H \end{array}\right. = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH-CO_2C_2H_5 \\ | \\ C=O \end{array}\right. + NaHCO_3.$$

Auf alle Fälle war also weder ein zweites Natriumatom noch ein zweiter Carbonsäurerest an Stelle des zweiten Wasserstoffs der Methylengruppe des Camphers eingeführt worden, sondern das Natrium war unter Tautomerisation der Camphermolekel an den Sauerstoff der Carbonylgruppe getreten und durch diese Bindungsverschiebung der Wasserstoff verdrängt worden:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH-CO_2C_2H_5 \\ | \\ C=O \end{array}\right. + Na = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C-CO_2C_2H_5 \\ \| \\ C-ONa \end{array}\right. + H.$$

Hiernach wurde es plausibel, dass bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Campher selbst, unter den angegebenen Umständen, sich die Reaction so vollzieht, dass schliesslich, obwohl 2 Atome Natrium in den Campher eintreten, und also auch 2 CO_2, doch nur die Monocarbonsäure des Camphers erhalten wird:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ C=O \end{array}\right. + 2\,Na + 2\,CO_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C-CO_2Na \\ \| \\ C-O-CO_2Na \end{array}\right. + H_2$$

$$2\,C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ C=O \end{array}\right. + H_2 + 2Na + 2\,CO_2 = 2\,C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH-O-CO_2Na \end{array}\right. .$$

Salze und Ester der Camphocarbonsäure.

Da die Camphocarbonsäure bisher nicht näher studirt worden ist, so habe ich dieselbe etwas eingehender untersucht und kann hierüber vor der Hand Folgendes mittheilen:

Baubigny giebt als Schmelzpunkt der Säure die Temperatur von 118—119° an, Kachler und Spitzer 123—124°. Keiner dieser Forscher scheint den Körper in völlig reinem Zustande erhalten zu haben, denn die Camphocarbonsäure schmilzt, wenn rein, bei 127—128° unter Kohlensäureentwickelung.

Kachler und Spitzer haben durch Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung der Säure ein Salz von der Zusammensetzung $C_{22}H_{31}NaO_6$ erhalten und sie schliessen daraus, dass die von Baubigny angenommene Formel $C_{11}H_{16}O_3$ für die freie Säure zu verdoppeln sei. Aus dem Umstand, dass sie bei Einwirkung von Phosphorchlorid ein sauerstofffreies Product $C_{22}H_{28}Cl_8$ erhielten, schliessen ferner die genannten Forscher auf die Abwesenheit von Carboxyl in der Camphocarbonsäure. Schon Roser [1]) hat darauf hingewiesen, dass die Anschauungen von Kachler und Spitzer durch die angegebenen Thatsachen nicht genügend begründet werden, und, gestützt auf die leichte Darstellbarkeit und den verhältnissmässig niederen Siedepunkt (276° uncorr.) des Aethyläthers, ist er der Meinung, dass die der Camphocarbonsäure von Baubigny beigelegte Molecularformel $C_{11}H_{16}O_3$ die richtige und der Körper als echte Carbonsäure aufzufassen sei. Mit dieser Auffassung stehen die Resultate meiner eigenen Versuche in Uebereinstimmung.

Ein Natriumsalz der Camphocarbonsäure erhielt ich, indem die krystallisirte Säure in Wasser suspendirt und mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, dann Kohlensäure eingeleitet, im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und wieder über Schwefelsäure zur Trockene gebracht wurde. Das auf diese Weise erhaltene Salz bildet ein krystallinisches Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist, Methylalkohol, Chloroform, unlöslich in Aceton, Aether, Schwefelkohlenstoff. Durch Eindunsten der wässerigen oder alkoholischen Lösung an der Luft werden ziemlich wohlausgebildete Prismen erhalten. Beim Kochen der wässerigen Lösung erfolgt allmählich Zersetzung, anscheinend unter Bildung von Campher. Eine Natriumbestimmung in dem wie angegeben gewonnenen Salze, ausgeführt durch vorsichtiges Calciniren desselben, Versetzen mit Schwefelsäure und Glühen ergab die nachstehenden Resultate:

0.6314 g Substanz lieferten 0.2028 g Natriumsulfat, entsprechend 0.06569 g Natrium.

	Gefunden (Cantzler)	Ber. für $C_{11}H_{15}O_3Na$
Na	10.41	10.55 pCt.

[1]) W. Roser, diese Berichte XVIII, 3112, 1885.

Das Calciumsalz, aus dem Natriumsalz mit Chlorcalcium gefällt, ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich und daraus in wohlausgebildeten Nadeln krystallisirbar.

0.3193 g Substanz lieferten beim Glühen 0.0414 g Calciumoxyd.

	Gefunden (Cantzler)	Ber. für $(C_{11}H_{15}O_3)_2Ca$
CaO	12.96	13.02 pCt.

Hiernach ist die Formel der Camphocarbonsäure $C_{11}H_{16}O_3$ und das von Kachler und Spitzer dargestellte Natriumsalz ist ein saures Doppelsalz von der Zusammensetzung $C_{11}H_{15}O_3Na + C_{11}H_{16}O_3$.

Es wurden ferner noch gewonnen, aber nicht analysirt:

Das Kaliumsalz, wie dasjenige des Natriums erhältlich; ebenfalls ein krystallinisches, ausserordentlich lösliches Pulver.

Das Lithiumsalz, in Wasser und Alkohol leicht löslich, aber schwerer als das Natriumsalz. Krystallinisches Pulver.

Das Ammoniumsalz, aus fester Camphocarbonsäure und Ammoniak und Eindunsten über Schwefelsäure. Ebenfalls in obigen Solventien sehr leicht lösliches Pulver.

Die Alkalisalze lassen sich auch aus den Carbonaten oder Bicarbonaten der Alkalien darstellen.

Der Aethylester wird am Vortheilhaftesten erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine eisgekühlte Lösung der Camphocarbonsäure in etwas mehr als dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols bis zur Sättigung. Nach zwei Tagen wird, ohne vorher zu erwärmen, mit kaltem Wasser gewaschen, etwas Aether hinzugefügt, die ätherische Lösung mit verdünnter Sodasolution geschüttelt und nach Abdunsten des Aethers das Wasser durch Einleiten von Kohlensäure in die erwärmte Flüssigkeit entfernt. Bei der darauf folgenden Destillation im Vacuum geht fast Alles bei 166.8 — 167.8° unter einem Druck von 21 mm über. Es wurden so bei einer Operation aus 202 g Camphocarbonsäure und 320 g Alkohol 202 g reinen Esters von obigem Siedepunkt und 10 g Vorlauf und Nachlauf gewonnen, also eine theoretische Ausbeute.

Der Camphocarbonsäureäthylester stellt eine wasserhelle, wohlriechende Flüssigkeit von der Consistenz des Glycerins dar.

I. 0.2536 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2217 g Wasser und 0.6106 g Kohlensäure.

II. 0.2880 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2512 g Wasser und 0.6935 g Kohlensäure.

	Gefunden I. (Biltz)	Gefunden II.	Ber. f. $C_{13}H_{20}O_3$
C	65.60	65.68	65.62 pCt.
H	9.71	9.38	9.38 »

Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureester auf Camphocarbonsäureester.

Wie ein Versuch zeigte, wirkt Natrium auf den Camphocarbonsäureester leicht ein und zwar wird 1 Atom aufgenommen. Es wur-

den 26 g reinen Esters in 80 ccm absolutem Aether gelöst und mit 3.4 g Natrium in feinen Scheiben versetzt. Eine erhebliche Gasentwicklung trat schon bei Zimmertemperatur ein. Das entwickelte, mit absolut farbloser Flamme brennbare Gas wurde aufgefangen und über glühendes Kupferoxyd geleitet, wobei es nur Wasser lieferte. Es bestand also aus reinem Wasserstoff. Nachdem die spontane Einwirkung des Natriums aufgehört hatte, wurde noch 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Product der Reaction, eine weisse, amorphe Masse, wurde nun mit 13.5 g Chlorkohlensäureäthylester versetzt und die Mischung wieder 10 Stunden im Sieden erhalten. Die Masse wurde hierauf mit Wasser ausgeschüttelt, der Aether nach dem Trocknen abdestillirt und das hinterbliebene Oel drei Mal im Vacuum fractionirt. Bei einem Drucke von 20 mm gingen bei 179.5—181.5° 12.5 g eines schwach gelblich gefärbten, äusserst zähflüssigen Oeles von an Ananas erinnerndem Geruch über. Etwa eben so viel minder reinen Destillats wurde getrennt aufgefangen. Bei gewöhnlichem Luftdruck ist der Körper nicht ohne Zersetzung destillirbar, aber auch bei vermindertem Druck scheint er nicht ganz ohne Zerlegung überzugehen, so dass bei der Analyse nicht vollkommen scharfe Resultate erhalten werden.

I. 0.2407 g Substanz lieferten 0.5778 g Kohlensäure und 0.1802 g Wasser
II. 0.1754 g » » 0.4230 g » » 0.1370 g »
III. 0.2739 g » » 0.6596 g » » 0.2038 g »

	Gefunden			Ber. für $C_{16}H_{24}O_5$
	(Biltz)	(Cantzler)		
	I.	II.	III.	
C	65.47	65.77	65.68	64.87 pCt.
H	8.32	8.68	8.27	8.11 »

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali in der Kälte liefert der Körper, wie schon vorher erwähnt, keine Bicarbonsäure, sondern gewöhnliche Camphocarbonsäure, die an Krystallform und Schmelzpunkt erkannt wurde. Durch diese Umsetzung, sowie namentlich auch durch sein optisches Verhalten, charakterisirt er sich als eine Verbindung von der Form

$$C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} C-CO_2C_2H_5 \\ \| \\ C-O-CO_2C_2H_5. \end{array}\right.$$

Nach dem im Vorstehenden Mitgetheilten scheint es nicht möglich in der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe des Camphers mehr als ein Wasserstoffatom durch Carboxyl zu ersetzen. Um so auffallender ist daher das Resultat, zu welchem in neuester Zeit Herr Minguin[1]) gelangt ist. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylalkoholat auf Camphocarbonsäureester will er nämlich den Körper

$$C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} C(CH_3)-CO_2C_2H_5 \\ | \\ C=O \end{array}\right.$$

[1]) Minguin, Compt. rend. **112**, 1369, 1891.

und daraus durch Behandlung mit alkoholischem Kali den Methylcampher

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH(CH_3) \\ | \\ C = O \end{array}\right.$$

erhalten haben. Herr Minguin hat jedoch keine Thatsachen mitgetheilt, welche für die von ihm dargestellten Körper die angegebenen Constitutionsformeln erweisen. Der Umstand, dass er den Methylcampher als eine krystallisirte, bei 37—38° schmelzende Verbindung beschreibt, während der von Baubigny aus Natriumcampher dargestellte Methylcampher flüssig ist, legt den Gedanken nahe, ob die von Minguin erhaltenen Körper nicht die tautomeren Formen

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C-CO_2C_2H_5 \\ \| \\ C-O-CH_3 \end{array}\right. \quad \text{und} \quad C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \\ \| \\ C-O-CH_3 \end{array}\right.$$

darstellen. Es wird sich dies namentlich durch die spectrometrische Untersuchung leicht entscheiden lassen[1]).

---

[1]) Dass übrigens in der Methylengruppe des Camphers unter geeigneten Umständen auch beide Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Radical ersetzbar sind, hat Claisen (Diese Berichte XXII, 530, 1889) durch Darstellung des Nitrosocamphers $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C=NOH \\ | \\ C=O \end{array}\right.$ und des Campherchinons $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ CO \end{array}\right.$ nachgewiesen. Er betrachtet auch den von ihm erhaltenen Formylcampher (Diese Berichte XXII, 533), dem er zuerst die Formel $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH-CO.H \\ | \\ CO \end{array}\right.$ zuschrieb, neuerdings als eine Verbindung der ersteren Art, nämlich als $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C=CH.OH \\ | \\ CO \end{array}\right.$ (Ber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. 20, 445, 1890.)

Während der Correctur dieser Abhandlung gehen mir die Hefte No. 1 und No. 2 des 113. Bandes der Compt. rend. (vom 6. und 13. Juli a. c.) zu, aus welchen ich ersehe, dass ähnliche Körper von Hrn. Haller durch Einwirkung von Aldehyden auf das Gemenge von Natriumcampher, $C_{10}H_{15}NaO$, und Natriumborneolat, $C_{10}H_{17}ONa$, erhalten werden, so der Benzalcampher, $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C=CH-C_6H_5 \\ | \\ CO \end{array}\right.$. Alle diese Verbindungen entstehen aber unter ganz anderen Bedingungen, als die oben von mir beschriebenen Körper. Ob dem Benzoylcyancampher und den analogen von Haller beschriebenen Substanzen die Formeln $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C<\begin{array}{l} CN \\ CO-C_6H_5 \end{array} \\ | \\ CO \end{array}\right.$ etc. zukommen, bleibt indessen noch zu beweisen. Der letztere Körper könnte auch wohl die Constitution $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C-CN \\ \| \\ C-O-CO-C_6H_5 \end{array}\right.$ besitzen.

Meine hier mitgetheilten Versuche über die Camphocarbonsäure sind übrigens früher als diejenigen des Herrn Minguin bekannt gegeben worden. Sie sind bereits beschrieben in der am 19. März 1891 Seitens der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. erfolgten Patentanmeldung für das obige Verfahren zur Darstellung der Camphocarbonsäure.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Camphocarbonsäure.

W. Roser hat schon beobachtet, dass, wenn man das Natriumsalz der Camphocarbonsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat versetzt, sehr bald die Ausscheidung einer in schönen Nadeln krystallisirenden Hydrazinverbindung beginnt, welche jedoch wegen ihrer grossen Unbeständigkeit weder analysirt noch anderweitig untersucht wurde. Ich habe die Angaben Roser's vollkommen bestätigt gefunden und es ist mir auch bei Anwendung von freiem oder von essigsaurem Phenylhydrazin auf Camphocarbonsäure nicht gelungen ein analysirbares Product zu fassen. Der Aethylester der Camphocarbonsäure bildet nun, wie ich gefunden hatte, mit Hydroxylamin leicht ein in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirtes Oxim, welches ich indessen vorläufig noch nicht näher untersucht habe. Dagegen veranlasste mich diese Beobachtung zu dem Versuch, ob der Ester der Camphocarbonsäure vielleicht auch mit Phenylhydrazin eine fassbare Verbindung liefere und es zeigte sich denn auch, dass man in der That auf diesem Wege sehr leicht zum Ziele kommt.

Werden 22.4 g Camphocarbonsäureäthylester ($^1/_{10}$ Mol.) mit 10.8 g Phenylhydrazin ($^1/_{10}$ Mol.) vermischt, so ist in der Kälte keine Einwirkung bemerkbar. Erhitzt man aber auf ca. 100^0, so beginnt alsbald Aethylalkohol abzudestilliren und nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit in ein bernsteingelbes, zähflüssiges Harz verwandelt, welches beim Erkalten erstarrt. Rascher vollzieht sich die Reaction bei ca. 105—115^0 und die Mischung erstarrt alsdann zu einer schwach gefärbten Krystallmasse. Für die weitere Verarbeitung scheint jedoch die niedrigere Temperatur und der amorphe Zustand des Products vortheilhafter zu sein. Zu dem noch warmen Kolbeninhalt fügt man etwas Aether und rührt, wodurch die Masse alsbald zu einem krystallinischen Pulver erstarrt, das so lange mit Ligroïn ausgelaugt wird, bis dasselbe vollkommen farblos abläuft. Man erhält auf diese Weise ca. 26 g eines schneeweissen, trockenen Krystallpulvers, welches bei 131—132^0 schmilzt und zu einer amorphen, glasigen Masse erstarrt.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Aether und in Alkohol. Diese Lösungen färben sich bald, auch im Dunkeln, roth und eignen sich wenig zur Krystallisation. In Methylalkohol löst sich der Körper leicht, auch in der Kälte, und die Lösung färbt sich nicht so stark. Man erhält

daraus schöne, zu Warzen vereinigte Prismen. In heissem Wasser ist die Substanz nicht reichlich löslich, so gut wie gar nicht in kaltem und in Ligroïn. Zur Krystallisation dient am besten verdünnter Sprit, welcher in der Hitze den Körper leicht aufnimmt und beim Erkalten grösstentheils wieder abscheidet, und zwar in Form feiner, nadelförmiger Krystalle. Dieselben sind zuweilen etwas röthlich gefärbt, werden aber durch Liegen am Licht vollkommen farblos. Der Schmelzpunkt der so umkrystallisirten Substanz ist kaum verändert, er wurde zu 132° gefunden.

Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung des Körpers schön roth, ebenso, aber schwächer, mit Ammoniak und Natronlauge. Mit salpetriger Säure scheint eine Nitrosoverbindung gebildet zu werden, welche bisher noch nicht näher untersucht worden ist. Fehling'sche Lösung wird durch den Körper nicht reducirt.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 0.3014 g Substanz lieferten 0.7829 g Kohlensäure und 0.2170 g Wasser.

II. 0.2988 g » » 0.7780 g » » 0.2124 g »

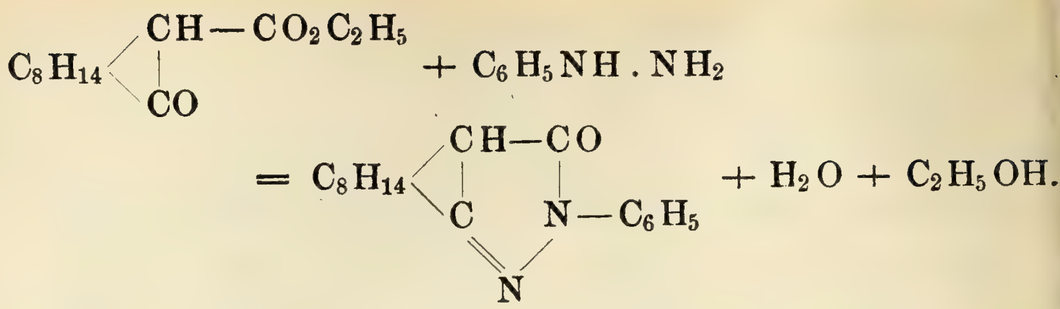
III. 0.2691 g Substanz lieferten 24.8 ccm Stickstoff bei 23° und 754 mm = 0.0277264 g Stickstoff.

IV. 0.3436 g Substanz wogen nach zweistündigem Erhitzen auf 100—105° bis zum constanten Gewicht 0.3211. Gewichtsverlust (Wasser) 0.0225.

	Gefunden (Cantzler)				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{17}H_{20}N_2O + H_2O$
C	70.84	71.01	—	—	71.33 pCt.
H	7.04	7.89	—	—	7.62 »
N	—	—	10.30	—	9.79 »
H_2O	—	—	—	6.54	6.29 »

Nach diesen Ergebnissen besitzt der beschriebene Körper die empirische Formel $C_{17}H_{22}N_2O_2$. Er kann somit entweder das Hydrazid der Camphocarbonsäure darstellen, oder aber das mit 1 Molekel Wasser krystallisirte Pyrazolon derselben. Die letztere Annahme dürfte wohl vorläufig als die wahrscheinlichere zu bezeichnen sein, insofern die Substanz beim Erhitzen auf ca. 100° einen einer Molekel Wasser entsprechenden Gewichtsverlust erleidet, die Reactionen eines Pyrazolons zeigt und aus dem Ester einer Säure entstanden ist, die, gleich der Acetessigsäure, die Eigenschaften einer β-Ketonsäure besitzt, welche bekantlich mit Phenylhydrazin Pyrazolone liefern.

Unter dieser Annahme würde also die Einwirkung des Camphocarbonsäureesters auf Phenylhydrazin in folgender Weise verlaufen:



Eine nähere Untersuchung dieses, erst unmittelbar vor Schluss des Semesters entdeckten Körpers wird leicht zeigen, ob hier in der That ein Pyrazolon oder ein Hydrazid der Camphocarbonsäure vorliegt. Dass dieser Verbindung, als einem Combinationsproduct zweier physiologisch so wirksamen Körper wie Campher und Phenylhydrazin auf alle Fälle ein besonderes Interesse zukommt, bedarf keiner weiteren Darlegung. Das Verfahren zur Darstellung dieses vorläufig Camphopyrazolon benannten Körpers ist Seitens der Höchster Farbwerke am 28. August l. J. zum Patent angemeldet worden.

4. Menthodicarbonsäure.

Eine Carbonsäure des Camphers der Mentholreihe, des Menthons, $C_{10}H_{18}O$, hat nach dem Baubigny'schen Verfahren nicht erhalten werden können (Beilstein, III, 262) und war bisher unbekannt. Es lag nahe, zu versuchen, ob eine solche auf dem von mir beim Campher eingeschlagenen Wege nicht doch zu erhalten wäre, und das Experiment hat dies denn auch in der That ergeben.

Wenn man 3 Mol. in Aether gelösten Menthons, welches in vorzüglicher Qualität von Schimmel & Co. in Leipzig geliefert wird, mit 4 Atomen Natrium in Form feinen Drahtes zusammenbringt und einen lebhaften Kohlensäurestrom einleitet, so erfolgt sofort und bei gewöhnlicher Temperatur eine mächtige Reaction, und binnen kurzer Zeit scheidet sich ein massenhafter, schneeweisser Niederschlag aus. Nach beendeter Einwirkung enthält der Aether nichts mehr gelöst und alles Natrium ist verschwunden. Die Reaction erfolgt also analog wie bei Campher und nach der Gleichung:

$$3\,C_{10}H_{18}O + 4\,Na + 4\,CO_2 = 2\,C_{10}H_{19}O\,.\,CO_2Na + C_{10}H_{16}O(CO_2Na)_2.$$

Es war demnach zu erwarten, dass neben dem ersteren mentholkohlensaurem Salz das Natriumsalz der Menthocarbonsäurekohlensäure $C_{10}H_{16}(CO_2Na)O-CO_2Na$ gebildet und somit durch Zerlegnng der Salze neben Menthol (entsprechend Borneol) eine Monocarbonsäure des Menthons, das Analogon der Camphocarbonsäure erhalten würde. Der Versuch ergab indessen ein anderes und interessanteres Resultat, insofern im vorliegenden Falle merkwürdiger Weise anstatt einer Monocarbonsäure eine beim Campher nicht erhältliche Dicarbonsäure entsteht.

Nach vielfach abgeänderten Versuchen wurden die Reactionsproducte schliesslich in folgender Weise weiter verarbeitet. Der Kolbeninhalt wurde mit gestossenem Eis versetzt und 2 bis 3 Stunden stehen gelassen. Das mentholkohlensaure Natrium ist alsdann ziemlich vollständig zersetzt, und zwar nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{19}O - \underline{|CO_2Na + HO|}H = \underset{\text{Menthol}}{C_{10}H_{19} . OH} + NaHCO_3 .$$

Das gebildete Menthol geht in den Aether über. Man schüttelt hierauf mit Kochsalz bis zur Sättigung und scheidet die wässrige Lösung von der ätherischen. Letztere hinterlässt beim Abdestilliren des Aethers Menthol. Die wässrige Lösung wird alsdann mit der berechneten Menge sehr verdünnter Eisschwefelsäure durchgeschüttelt, mit Aether extrahirt, welcher die in Freiheit gesetzte Carbonsäure aufnimmt und der Aether an freier Luft verdunsten gelassen. Es hinterbleibt eine mit einem Oel durchtränkte Krystallmasse, welche mit Ligroïn versetzt wird. Dieses nimmt das Oel auf, ohne die Carbonsäure, welche als weisses oder schwach röthlich gefärbtes Krystallpulver zurückbleibt, in nennenswerther Menge zu lösen. Dasselbe wird durch Schütteln mit kaltem Aether in Lösung gebracht und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers in Form farbloser Prismen. Zu vollkommener Reinigung ist diese Operation eventuell zu wiederholen bis das Product den unveränderlichen Schmelzpunkt 128.5^0 besitzt. Ein Erwärmen des Aethers und ebenso eine zu langsame Krystallisation durch Bedeckung der Gefässe ist zu vermeiden, indem sonst die Ausbeute durch Zersetzung der Carbonsäure sehr herabgedrückt wird. Die Grösse der Ausbeute hängt von der genauen Einhaltung ganz bestimmter, nicht controllirbarer Bedingungen ab. Aber auch im besten Falle werden aus 46.2 g ($^3/_{10}$ Mol.) Menthon nie mehr als 3 g der Dicarbonsäure erhalten, d. i. etwas über 12 pCt. der theoretischen Menge. Nichtsdestoweniger bietet es, von dem Zeitaufwand abgesehen, keine besonderen Schwierigkeiten, beträchtlichere Mengen des neuen Körpers darzustellen, indem das bei dem Verfahren gleichzeitig gebildete Menthol nach der Beckmann'schen Vorschrift[1]) sehr leicht wieder zu Menthon, dem Ausgangsproduct der Reaction, oxydirt werden kann.

Die, wie beschrieben, erhaltene Verbindung krystallisirt aus Aether, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, in schönen kleinen, farb- und geruchlosen Prismen vom Schmelzpunkt 128.5^0. Beim Schmelzen tritt Zersetzung ein, es wird Menthon zurückgebildet und Kohlensäure entweicht. Der Körper ist in Methylalkohol leichter löslich und kann auch daraus krystallisirt werden, er löst sich ferner in Aceton, wird aber daraus nur als Oel erhalten. Sehr schwer löslich ist die Sub-

[1]) E. Beckmann, Ann. Chem. Pharm. **250**, 325 (1889).

stanz in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol und Ligroïn, und daraus nicht krystallisirbar. Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I.	Substanz	0.4889 g,	Kohlensäure	1.0700 g,	Wasser	0.3363 g.
II.	»	0.5738 g,	»	1.2506 g,	»	0.3958 g.
III.	»	0.3972 g,	»	0.8650 g,	»	0.2734 g.

	Gefunden (Cantzler)			Berechnet	
	I.	II.	III.	für $C_{10}H_{17}O.CO_2H$	für $C_{10}H_{16}O(CO_2H)_2$
C	59.68	59.46	59.39	66.66	59.51 pCt.
H	7.64	7.66	7.65	9.09	7.44 »

Demnach liegt eine Dicarbonsäure vor. Die Menthodicarbonsäure ist eine leicht zersetzliche Substanz. In Lösungen ist sie kaum einige Tage haltbar und zerfällt allmählich in ihre Componenten. Diese Spaltung erleidet sie sogar, wenn auch langsamer, im trockenen Zustande, falls sie nicht ganz rein ist. Sorgfältig gereinigt, scheint sie dagegen vollkommen haltbar zu sein.

Die Menthodicarbonsäure zerlegt Alkalicarbonate unter Aufbrausen. Die Salze sind sehr leicht löslich, zerfallen aber in den Lösungen schon in der Kälte, sehr rasch beim Erwärmen, in Hydrocarbonat und Menthon:

$$C_{10}H_{16}O(CO_2H)_2 + 2\,NaOH = 2\,NaHCO_3 + C_{10}H_{18}O.$$

Es gelingt daher nicht, die Alkalisalze in trockenem Zustande zu gewinnen, und diese grosse Unbeständigkeit derselben ist auch die Ursache der so geringen Ausbeute an Säure bei dem oben beschriebenen Darstellungsverfahren. Es war auch nicht möglich, das Kalksalz in analysirbarem Zustand zu erhalten, dagegen glückte dies bei dem Silbersalz.

Dargestellt wurde dasselbe durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Ammoniak und Fällen mit einer ebenfalls absolut alkoholischen Lösung von Silbernitrat. Weisser, käsiger Niederschlag, äusserst lichtempfindlich, beim Erwärmen stürmisch und sogar, wenn rascher erhitzt, mit heftiger Detonation zersetzlich.

Zwei Silberbestimmungen, ausgeführt durch möglichst vorsichtiges Erwärmen des Salzes, wobei reines Silber zurückbleibt, ergaben:

I.	Substanz	0.4258 g,	Silber	0.1980 g.
II.	»	0.5600 g,	»	0.2594 g.

	Gefunden (Cantzler)		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_{16}Ag_2O_5$
Ag	46.50	46.32	47.28 pCt.

Das kleine Manco an Silber erklärt sich durch die angegebenen Eigenschaften des Salzes, welche es sehr erschweren, einen Verlust an Substanz zu verhüten.

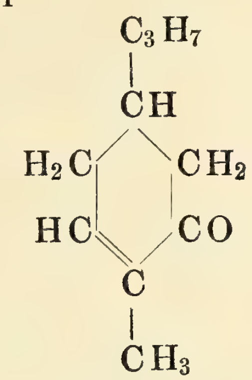
Die Menthodicarbonsäure soll in meinem Laboratorium noch einer eingehenderen Untersuchung unterzogen werden.

Es mag hier noch bemerkt werden, dass ausser dem Campher und Menthon auch eine Reihe anderer Ketone nach dem von mir eingeschlagenen Verfahren Carbonsäuren liefern. Ueber die betreffenden Versuche, welche zugleich neue Alkohole kennen lehrten, soll später Mittheilung gemacht werden.

5. Verschiedene Campherformeln. Structur der Menthodicarbonsäure.

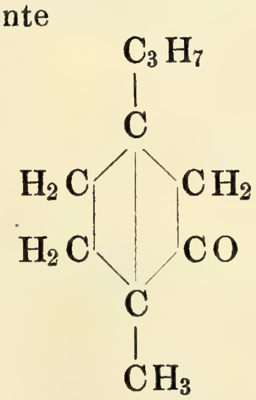
Der Bau der Molekel des Camphers, des Menthons und ihrer Abkömmlinge ist im Vorstehenden nicht eingehender in Erwägung gezogen worden. Es ist erst hier der Ort, diese Fragen näher in's Auge zu fassen.

Für den Campher ist bekanntlich von Kekulé[1]) schon vor langer Zeit die Constitutionsformel



aufgestellt worden, welche, mit bewunderungswürdigem Scharfblick erdacht, nicht nur dem damaligen Stande der Kenntnisse vollständig entsprach und zum Grundstein in der Errichtung der Chemie der Terpengruppe geworden ist, sondern welche auch dem heutigen, erheblich fortgeschrittenen Wissen noch nahezu ganz genügt.

Neben dieser Formel kommt gegenwärtig wohl nur noch die zuerst von Bredt[2]) erwähnte



in Frage, welche eine Modification der Kekulé'schen darstellt, aber von Bredt keineswegs hinreichend begründet worden ist.

Nichtsdestoweniger wird zur Zeit meist der letzteren Formel der Vorzug gegeben, so auch von Seiten Wallach's[3]) und Beckmann's[4]),

---

[1]) A. Kekulé, diese Berichte VI, 931. 1873.

[2]) J. Bredt, Ann. Chem. Pharm. **226**, 261. 1884.

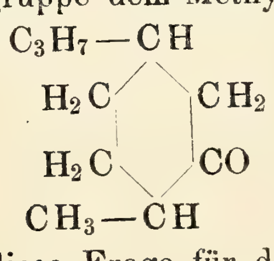
[3]) O. Wallach, diese Berichte XXIV, 1555. 1891, auch Ann. Chem. Pharm. **230**, 269. 1885.

[4]) E. Beckmann, Ann. Chem. Pharm. **250**, 372. 1889.

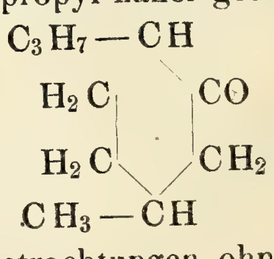
obwohl die in Bezug auf den Campher bisher bekannten *chemischen* Thatsachen, wie mir scheint, durch beide Formeln fast gleich befriedigend ausgedrückt werden können. Diese Ansicht wird auch von Claisen getheilt, welcher in seiner schönen Arbeit über den Formylcampher[1]) beide Constitutionsschemata für den Campher in Betracht zieht und sich dahin äussert, dass die Kekulé'sche Formel »mit allen Umsetzungen dieses Körpers in bestem Einklange steht, aber doch insofern noch weiterer Begründung bedarf, als — wie dies auch Kekulé selbst hervorhebt — die Stellung der Doppelbindung sowohl zum Carbonylsauerstoff als auch zu den beiden Seitenketten nicht mit genügender Sicherheit festgestellt ist«. In dieser Hinsicht gerade sollte die Claisen'sche Arbeit »einen Beitrag zur Campherfrage liefern«. Indessen ist nicht zu verkennen, dass die Gegenwart einer Doppelbindung im Campher überhaupt nicht sicher gestellt ist. Denn das Campherbromid, $C_{10}H_{16}O . Br_2$, und das Hydrojodid, $C_{10}H_{16}O . HJ$, von Kekulé und Fleischer[2]), welche hier allein als Argumente anzuführen sind, können wegen der Leichtigkeit, mit der jene Körper in ihre Componenten zerfallen, auch wohl als Molecularverbindungen aufgefasst werden.

Ein positives Argument für oder gegen die Anwesenheit einer Aethylenbindung im Campher können auch die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen über das *chemische* Verhalten dieses Körpers, so auch der Nachweis, dass der Campher nur eine Monocarbonsäure, das Menthon aber eine Bicarbonsäure liefert, keineswegs abgeben.

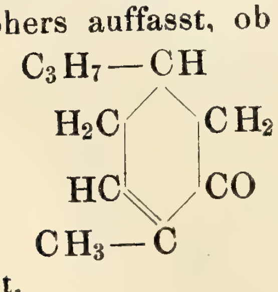
Die Constitution des Menthons dürfte heute wohl als ziemlich sichergestellt betrachtet werden[3]). Zweifelhaft bleibt nur noch, ob die Carbonylgruppe dem Methyl oder dem Isopropyl näher gestellt ist, also



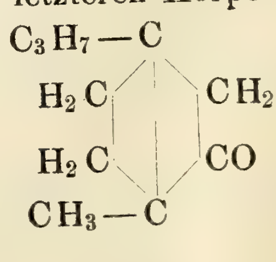
oder



Da diese Frage für die folgenden Betrachtungen ohne Bedeutung ist, so soll hier nur die erstere Formel in Erwägung gezogen werden. Diese selbe Formel kommt aber, wie ersichtlich, dem Menthon auf alle Fälle zu, sofern man dasselbe als einfaches Hydrirungsproduct des Camphers auffasst, ob man nun dem letzteren Körper die Formel



oder

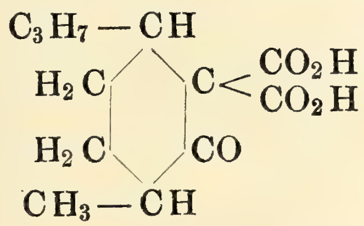


zuschreibt.

---

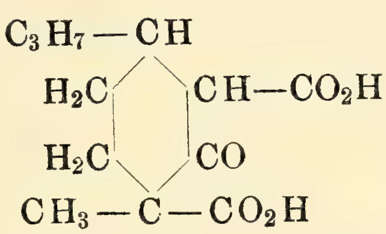
[1]) L. Claisen, Ber. d. Bayer. Akad. math. phys. Cl. 20, 450. 1890.
[2]) A. Fleischer und Aug. Kekulé, diese Berichte VI, 936. 1873.
[3]) Man vergleiche E. Beckmann, Ann. Chem. Pharm. 250, 322. 1889.

Da nach den vorstehenden Untersuchungen der Campher nur eine Monocarbonsäure, aber keine Dicarbonsäure liefert, so darf man wohl, wie im Vorhergehenden näher begründet wurde, annehmen, dass von den beiden Wasserstoffatomen der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe nicht mehr als eines durch Carboxyl ersetzbar ist. Es wäre nicht einzusehen, weshalb die Verhältnisse in dem analog gebauten Menthon anders liegen und etwa in diesem Falle beide Wasserstoffatome derselben Methylengruppe durch Carboxyl vertretbar sein sollten. Demnach dürfte der Menthodicarbonsäure schwerlich die Formel



zukommen.

Anders als der Campher enthält aber das Menthon dem Carbonyl benachbart: ausser der Methylen- auch noch eine Methingruppe. Das Wasserstoffatom derselben dürfte nun wohl aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls beweglich und durch Carboxyl substituirbar sein. Unter dieser Annahme wird es sofort plausibel, dass Menthon zum Unterschied von Campher eine Dicarbonsäure zu liefern im Stande ist und als der wahrscheinlichste Ausdruck der Constitution derselben wäre dann die Formel



zu bezeichnen.

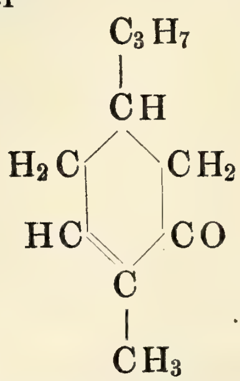
Ein bestimmtes Argument für die eine oder andere Formel des Camphers kann auch nicht etwa aus der Bildungsweise des Camphens aus Campher beziehungsweise Borneol entnommen werden. Denn die Constitution des Camphens selbst ist zur Zeit noch so wenig entschieden, dass vielmehr umgekehrt erst auf Grund einer zuverlässig festgestellten Campherformel auch über die Structur des Camphens sicherer Aufschluss zu erwarten ist. Dieser Ansicht scheint auch Hr. Wallach zu sein, indem er sich in seinem Vortrage, gehalten in der Sitzung der Gesellschaft vom 23. Februar a. c., folgendermaassen ausspricht: »die Structur des Camphens wird man viel sicherer mit Kenntniss der Constitution des Camphers als mit Kenntniss der Constitution des Pinens erschliessen können. Thatsachen, welche auf die Natur des Camphers mehr Licht werfen, sind daher auch von diesem Gesichtspunkt aus besonders willkommen«[1]). In einer demnächst

[1]) O. Wallach, diese Berichte XXIV, 1555.

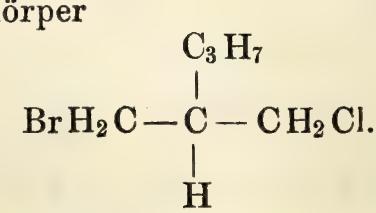
folgenden Abhandlung wird sich mir übrigens Gelegenheit bieten, auch auf die Frage nach der Structur der Camphene näher einzugehen.

Man hat auch die physikalischen Eigenschaften zur Feststellung der Constitution des Camphers heranzuziehen versucht. So habe ich selbst, auf Grund der Beobachtungen anderer Forscher, die Ansicht geäussert, dass die Molecularrefraction für die Abwesenheit einer Aethylengruppe und für die Gegenwart einer Parabindung in diesem Körper spreche[1]) und Beckmann hat anlässlich seiner vorher citirten trefflichen Untersuchungen in der Campherreihe diese Ansicht experimentell geprüft und bestätigt gefunden. Da aber die Molecularrefraction des Camphers selbst bisher, auch von Beckmann, nur aus Lösungen abgeleitet worden ist, so bedurften die darauf gegründeten Schlussfolgerungen noch weiterer Bestätigung, namentlich an flüssigen einfachen Campherabkömmlingen von unzweifelhafter Reinheit. Eine diesbezügliche Reihe von Beobachtungen habe ich denn auch ausgeführt und wird darüber in der nächsten Mittheilung berichtet.

Das optische Drehungsvermögen hat man ebenfalls zur Entscheidung zwischen jenen beiden Campherformeln verwerthen wollen. Beckmann[2]) spricht sich dahin aus: »dass in der Kekulé'schen Campherformel kein nach den üblichen Anschauungen asymmetrisches Kohlenstoffatom vorgesehen und somit der optischen Activität nicht Rechnung getragen ist«, und dieser Ansicht schliesst sich merkwürdiger Weise auch Claisen an[3]). Merkwürdig, weil hier ein offenbares Versehen vorliegt. Denn der das Isopropyl tragende Methinkohlenstoff in Kekulé's Formel



ist freilich mit zwei Methylengruppen vereinigt, was offenbar zu jenem Irrthum geführt hat, diese selbst sind aber keineswegs gleichartig, da sie mit verschiedenen Radicalen verbunden sind. Das betreffende Methinkohlenstoffatom ist daher eben so wohl asymmetrisch, als etwa dasjenige in einem Körper



[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 468, 1888.
[2]) E. Beckmann, Ann. Chem. Pharm. 250, 373, 1889.
[3]) L. Claisen, Ber. d. Bayer. Akad. 20, 451, Fussnote.

In der That hat auch schon van't Hoff in seiner Arbeit »Die Lagerung der Atome im Raume« gerade die Kekulé'sche Formel angeführt[1]), um darauf hinzuweisen, dass auch in dem optisch activen Campher ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden sei und er hat eben jenes Methinkohlenstoffatom, welches die Gruppe C_3H_7 trägt, als das asymmetrische bezeichnet. Der optischen Activität genügt also die Kekulé'sche Constitutionsformel ebenso wie die neuere, eine Parabindung enthaltende.

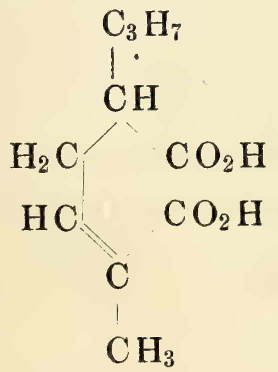
Hiernach kann aus den zur Zeit vorliegenden physikalischen Thatsachen ebenso wenig wie aus den chemischen mit Bestimmtheit geschlossen werden, welche der beiden in Betracht kommenden Formeln dem Campher wirklich zukommt. Eine besondere Untersuchung dieser Frage, deren Bedeutung für die ganze Chemie der Terpengruppe auf der Hand liegt, war daher durchaus geboten. In dieser Beziehung schien mir namentlich ein erneutes Studium der Camphersäure nothwendig und die Feststellung ihrer Structur Erfolg versprechend.

---

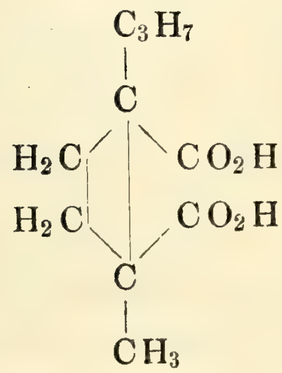
6. Camphersäure.

Verschiedene Constitutionsformeln.

Dieselbe Unsicherheit, ja wohl noch eine grössere als in Bezug auf die Structur des Camphers, $C_{10}H_{16}O$, besteht hinsichtlich seines mit fast beispielloser Einfachheit gebildeten Oxydationsproductes, nämlich eben der Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$. Je nachdem man dem Campher die eine oder die andere der obigen Constitutionsformeln beilegt, kommt der Camphersäure — da nach allem, was wir über die Spaltung von Ketonen wissen, das Oxydationsmittel an der Bindestelle zwischen dem Carbonyl und dem benachbarten Kohlenwasserstoffrest eingreift — die Formel



oder



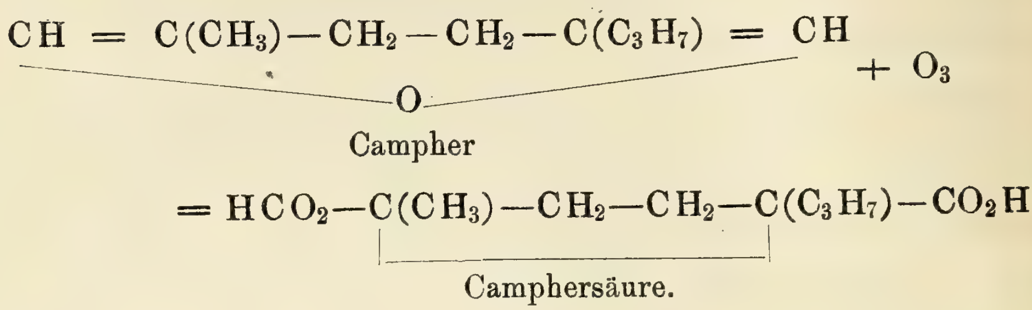
zu.

Die erste dieser Formeln ist denn auch in der That schon von Kekulé selbst als Consequenz seiner Campherformel aufgestellt

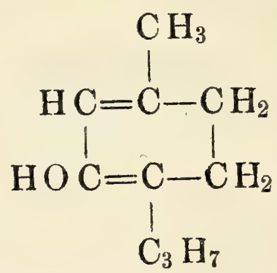
---

[1]) Deutsche Uebersetzung von Herrmann (1877) S. 28.

worden[1]). Noch um mehrere Jahre älter ist aber merkwürdiger Weise das zweite, soeben aus der neueren Diagonalformel des Camphers abgeleitete Structurschema für die Camphersäure. Denn schon vor 21 Jahren versuchte Victor Meyer[2]) auf Grund der von ihm aufgestellten, ersten Campherformel die Entstehung der Camphersäure durch folgende Bildungsgleichung auszudrücken:



Hr. Ballo[3]) gelangte dann später auf Grund der Annahme, der Campher sei ein ungesättigter tertiärer Alkohol mit zwei Aethylenbindungen, von der Form



zu dem gleichen Structurschema für die Camphersäure wie Victor Meyer, welches, wie ersichtlich, identisch ist mit dem oben aus der Diagonalformel des Camphers abgeleiteten.

Da nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse weder die Victor Meyer'sche noch die Ballo'sche Campherformel annehmbar ist, die Kekulé'sche aber und die Diagonalformel dem chemischen Verhalten des Camphers nahezu gleich befriedigend entsprechen, so ist es klar, dass die Constitution der Camphersäure jetzt von Neuem zu ermitteln, beziehungsweise zu begründen ist. Es bedarf jetzt keiner weiteren Erläuterung, dass wenn dies gelingen sollte, auch in Bezug auf die Natur des Camphers neues Licht verbreitet werden muss. Ich habe daher eine chemische und eine physikalische Untersuchung der Camphersäure vorgenommen und gestatte mir über die erzielten Resultate im Folgenden zu berichten.

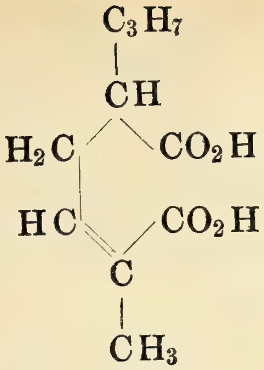
Schreibt man die aus der Kekulé'schen und aus der Diagonalformel des Camphers abgeleiteten Structurschemata der Camphersäure

---

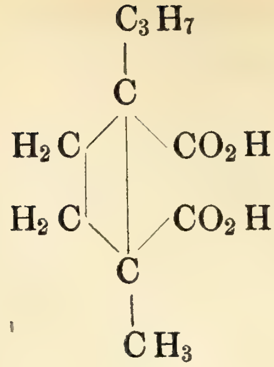
[1]) A. Kekulé, diese Berichte VI, 932. 1873.

[2]) V. Meyer, a. a. O. III, 116. 1870.

[3]) M. Ballo, loc. cit. XII, 1597. 1879; XIV, 335. 1881.



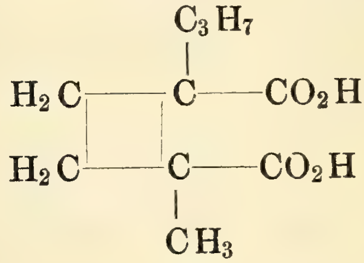
und



in der Form

$$HCO_2{-}\underset{\displaystyle C_3H_7}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CO_2H$$

und



,

so ergiebt sich, dass das letztere eine Methyl-Isopropyl-Tetramethylen-Bicarbonsäure darstellt. Die erstere Formel dagegen ist die eines α-Methyl-δ-Isopropyl-$\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure, nachdem die Untersuchungen v. Baeyer's [1]) ergeben haben, dass der $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure die Constitution

$$HCO_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{(\beta)}{CH} = \underset{(\alpha)}{CH}{-}CO_2H$$

zukommt.

Es war daher festzustellen, ob die Camphersäure sich wie eine substituirte Hydromuconsäure, oder aber wie ein Abkömmling der Tetramethylenbicarbonsäure verhält.

Versuche mit freier Camphersäure.

Ueber das eben Erwähnte könnte schon die Oxydation Aufschluss geben, indem eine Hydromuconsäure sich, wie v. Baeyer gezeigt hat, an der Stelle der Aethylenbindung leicht spalten lässt, eine Tetramethylencarbonsäure sich dagegen sehr viel resistenter erweisen sollte.

Die zu den Oxydations- wie zu allen anderen Versuchen angewandte Camphersäure war durch Krystallisation aus Wasser und dann aus Alkohol gereinigt worden. Aus dem letzteren Lösungsmittel erhält man centimeterdicke, prachtvoll ausgebildete Krystalle. Reine Camphersäure schmilzt nicht, wie meist angegeben wird, bei 175—178°, sondern scharf bei 187°.

Die Oxydation der Camphersäure mit Permanganat ist schon oft Gegenstand von Versuchen gewesen, so neuerdings wieder von

---

[1]) Adolph Baeyer, Ueber die Constitution des Benzols. Dritte Abhandlung. Ueber die Reductionsproducte der Dichlormuconsäure; von Hans Rupe. Ann. Chem. Pharm. 256, 1. 1890.

Bamberger[1]), aber stets mit negativem Erfolg. Auch ich kann nach eigenen Beobachtungen bestätigen, dass Kaliumpermanganat auf Camphersäure kaum einwirkt, weder in saurer noch in alkalischer Lösung. Auch in der Siedehitze wird nach tagelanger Digestion nur wenig Kohlensäure gebildet und der grösste Theil der Camphersäure kann wieder abgeschieden werden; die Entstehung irgend eines anderen Körpers konnte nicht nachgewiesen werden.

Beim Kochen von Camphersäure mit einem Ueberschuss ammoniakalischer Silberoxydlösung wird zwar reichlich Metall niedergeschlagen, indessen konnte auch in diesem Falle ausser dem unangegriffen gebliebenen Ausgangsproduct keine andere Säure gewonnen werden.

Ich versuchte hierauf die bei dem Menthol bewährte Oxydation mit wasserfreiem Kupfersulfat. Je 2.5 g Camphersäure wurden mit der gleichen Gewichtsmenge entwässerten Kupfersulfats im Bombenrohr mehrere Stunden auf ca. 280° erhitzt. Beim Oeffnen der Rohre entwich Kohlensäure; Schwefligesäure oder Schwefelwasserstoff war nicht gebildet worden. Der Inhalt der Röhren wurde der Dampfdestillation unterworfen, wobei mit den Wasserdämpfen Camphersäureanhydrid, durch Krystallform und Schmelzpunkt identificirt, in reichlicher Menge überging, während aus dem wässrigen Destillationsrückstand beim Erkalten Camphersäure auskrystallisirte. Aus dem Kupferschlamm wurde durch Behandlung mit Salzsäure noch eine weitere Menge Camphersäure isolirt und als solche durch den Schmelzpunkt festgestellt. In dem mit Schwefelwasserstoff gesättigten Kupferrückstand konnte weder eine mit Wasserdämpfen flüchtige, noch eine nicht destillirbare Säure aufgefunden werden.

Hiernach erscheint es wohl schon als ausgeschlossen, dass die Camphersäure als eine substituirte Hydromuconsäure betrachtet werden könnte.

Zu dem gleichen Resultat führen auch die Reductionsversuche. Die $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure geht durch Natriumamalgam wie v. Baeyer am angegebenen Orte gezeigt hat, leicht in die um 2 Wasserstoffatome reichere Adipinsäure über[2]), während die Camphersäure weder durch Zink und Salzsäure, noch auch, was schon Victor Meyer beobachtete, durch Natriumamalgam reducirbar ist.

Ueber Versuche, die Hydromuconsäuren mit Halogenwasserstoff zu vereinigen, liegen meines Wissens bisher keine Angaben vor, doch

---

[1]) E. Bamberger, diese Berichte XXIII, 218. 1890.

[2]) Die isomere und schon früher von Limpricht (Lieb. Ann. 165, 263, 1873) erhaltene $\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromuconsäure liefert hierbei gleichfalls Adipinsäure, indem sie sich nach v. Baeyer's Versuchen zuerst in die $\Delta^{\alpha\beta}$-Verbindung umlagert.

dürfte in Rücksicht auf die leicht von statten gehende Addition von Brom kaum zu bezweifeln sein, dass die Hydromuconsäuren auch Halogenwasserstoff zu binden vermögen. Ganz anders verhält sich die Camphersäure. Schon früher ist von Wreden[1]) und Anderen festgestellt worden, dass Jodwasserstoff nicht angelagert wird, auch nicht reducirend wirkt, sondern zu complicirteren Zersetzungen Veranlassung giebt. Wie neuerdings Bamberger in einer vorher citirten Notiz über die Camphersäure mittheilt, ist es auch nicht möglich Bromwasserstoff zu addiren. Ich habe gefunden, dass es ebenso wenig gelingt in alkoholischer Lösung Chlorwasserstoff anzulagern, weder in der Kälte noch in der Wärme. Also auch durch diese Thatsachen erweist sich die Camphersäure als eine gesättigte Verbindung.

Dass die Hydromuconsäuren, wie schon oben angedeutet, Brom addiren, indem Bibromadipinsäuren, $C_6H_8Br_2O_2$, und weiter bromirte Substitutionsproducte derselben entstehen, ist schon von Limpricht und auch von v. Baeyer in den vorhin angezogenen Abhandlungen nachgewiesen worden[2]). Anders verhält sich die Camphersäure. Nach Wreden[3]) erhält man durch Einwirkung von 2 Atomen Brom auf 1 Molekül Camphersäure in Gegenwart von Wasser ein Additionsproduct, wahrscheinlich $C_{10}H_{16}O_4 . Br_2$, welches aber schon an der Luft in seine Bestandtheile zerfällt. Ob hier nur eine s. g. Molecularverbindung vorliegt, ist a priori schwer zu entscheiden, da eine scharfe Grenze zwischen einer atomistischen und einer molecularen Verbindung ja nicht aufstellbar ist. Da es nun gerade im vorliegenden Falle von grösster Wichtigkeit war die Art jenes additionellen Productes festzustellen, so habe ich die Sache näher untersucht.

Ausgehend von der Erfahrung, dass die Säuren viel mehr als ihre Ester zur Bildung von Molecularverbindungen geneigt sind, dass anderseits halogenisirte Ester im allgemeinen beständiger sind als die halogenisirten Säuren, liess ich Brom auf den neutralen Aethylester der Camphersäure einwirken. Es war zu erwarten, dass Falls der vorhin erwähnte Körper $C_{10}H_{16}O_4 . Br_2$ von Wreden nur eine Molecularverbindung darstellt, der Ester der Camphersäure keine solche Verbindung bilden würde, dagegen war vorauszusehen, dass ein bebeständiges Bromid des Camphersäureesters, von der Formel $C_{10}H_{14}Br_2(C_2H_5)_2O_4$, zu erhalten sein würde für den Fall, dass die mit der freien Camphersäure entstehende Verbindung eine echte atomistische,

---

[1]) F. Wreden, Lieb. Ann. **163**, 323, 1871.

[2]) Die $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure addirt im Gegensatz zu der $\Delta^{\beta\gamma}$-Verbindung in freiem Zustande kein Brom, wohl aber in Form von Ester. Camphersäureester verhält sich ganz anders. Man vergleiche das Folgende.

[3]) loc. cit.

wenn auch leicht zersetzliche, wäre. Der Versuch hat nicht allein für das erstere entschieden, er hat noch mehr Aufklärung gebracht als von vornherein erwartet werden konnte.

Versuche mit Estern der Camphersäure.

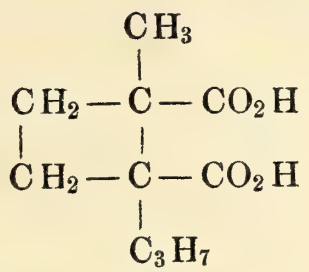
Zur Darstellung des neutralen Champhersäureäthylesters wurden 100 g reine Camphersäure in 160 g absolutem Aethylalkohol (ca. 7 Mol.) gelöst und trockene Salzsäure eingeleitet. Hierbei scheidet sich bald in Masse ein weisser, schön krystallisirter Körper aus, welcher sich durch Habitus und Schmelzpunkt als unveränderte Camphersäure erwies. Dieselbe wird in der Kälte auch nach längerer Einwirkung der Salzsäure nicht gelöst, es wurde daher auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei bildet sich ein Gemisch von Mono- und Biäthylester. Bei einem Versuch wurden aus 100 g Camphersäure 27 g neutralen Esters erhalten. Eine vollständige Umsetzung des sauren in den neutralen Ester gelang auf diesem Wege, selbst auf Zusatz von Chlorzink, nicht. Durch Ausschütteln mit Wasser wurde deshalb das Estergemisch isolirt und mit der zur Umsetzung in den neutralen Ester nöthigen Menge in Alkohol gelösten Natriums und Bromäthyl im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 130° erhitzt. Die Umwandlung (bei Anwendung von Jodäthyl auffallender Weise sehr viel träger verlaufend) war alsdann beendigt. Der zum Theil erstarrte Röhreninhalt wurde nun mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Oel zur Entfernung noch etwa vorhandener Spuren des sauren Esters mit Natronlauge geschüttelt und alsdann ausgeäthert. Nach Abdunstung des Aethers und Trocknen der erwärmten Flüssigkeit mittelst eines Kohlensäurestroms wurde fractionirt und ausser Vor- und Nachlauf 59 g reinen, bei einem Druck von $B_0 = 750$ mm constant zwischen 285—286° (F. i. D.) übergehenden Diäthylesters gewonnen. Nach Malaguti [1]) der diesen Ester durch trockene Destillation des Monäthylesters darstellte, ist der Siedepunkt 285—287°.

Der Camphersäurediäthylester bildet ein zähflüssiges, schwach und angenehm riechendes Oel, nahezu farblos und nur in dickerer Schicht eiuen Stich in's Gelbliche zeigend.

Die unvollständige und sehr langsam erfolgende Bildung dieses Esters auf dem gewöhnlichen Wege mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas verdient hier eine besondere Hervorhebung. Nach den von Menschutkin aufgefundenen Gesetzmässigkeiten findet die Esterificirung am raschesten bei den primären Säuren statt (z. B. normale Buttersäure), langsamer bei den secundären (Isobuttersäure) und am trägsten bei den tertiären (Trimethylessigsäure). Die Camphersäure ist schon von Menschutkin auf ihr Esterificirungsvermö-

[1]) Malaguti, Ann. chim. phys. 64, 152. 1837.

gen, durch Erhitzen mit Isobutylalkohol, untersucht worden. Er sagt hierüber [1]: »Die Camphersäure zeigt die Eigenschaften einer tertiären Säure. Die Anfangsgeschwindigkeit der Aetherification ist nur 9.56 und schreitet die Aetherification so langsam, dass nach 504 Stunden (21 Tagen) nur 69,47 pCt ätherificirt wurden« etc. Und weiter (Seite 2632): »Gewöhnlich wird Camphersäure als secundär-tertiäre Säure« (nach der Formel Kekulé's) »angesehen, wie gesagt zeigt sie aber die Merkmale einer tertiären Säure. Vielleicht könnte man ihr eher die Ballo'sche Formel



geben.« Mit diesen Resultaten stimmen also meine mit Aethylalkohol und Salzsäure ausgeführten Versuche vollkommen überein. Hinzugefügt mag noch werden, dass die $\Delta\beta\gamma$-Hydromuconsäure sich ganz entgegengesetzt verhält. Diese Hydromuconsäure esterificirt sich nämlich ausserordentlich leicht, schon beim Kochen mit Alkohol. Ueber das Verhalten der isomeren $\Delta\alpha\beta$-Verbindung ist nichts bekannt.

Zur Reindarstellung des Camphersäuremonäthylesters wurden 100 g Camphersäure in einem Kolben mit angeschmolzenem langen Kühler (um jede Verunreinigung des undestillirbaren Products durch Korkfragmente zu vermeiden) mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas esterificirt. Das beim Eingiessen in Wasser ausgeschiedene Oel wurde zuerst anhaltend gewaschen und dann mit Natronlauge geschüttelt. Dabei löste sich der saure Ester; die Lösung wurde verdünnt und wiederholt durch genässte Filter gegossen und so frei von neutralem Ester erhalten. Durch Ansäuren, Ausäthern und Abdunsten des Aethers konnte der Ester rein erhalten werden. Die ihm noch anhaftenden Spuren von Aether und das gelöste Wasser wurden durch mehrwöchentliches Stehen über Schwefelsäure im Vacuum entfernt. Durch Destillation lässt er sich bekanntlich nicht reinigen, weil er sich hierbei in den neutralen Ester und Camphersäureanhydrid umsetzt. Malaguti (am angeführten Orte) hat ihn durch Erhitzen der Camphersäure mit Weingeist und Schwefelsäure erhalten.

Der saure Camphersäureester bildet einen geruchlosen, ganz schwach gelblich gefärbten, kaum noch beweglichen Syrup. Eine damit gefüllte flache Schale kann umgekehrt werden, ohne dass etwas ausfliesst.

---

[1]) N. Menschutkin, Diese Berichte XIV, 2631. 1881.

Die Analyse zeigte die Reinheit des Präparats.

0,2475 g Substanz gaben 0,5723 Kohlensäure und 0,1959 Wasser.

	Gefunden (Biltz)	Berechnet für $C_2H_{20}O_4$
C	63.08	63.16 pCt.
H	8.79	8.77 »

Eine Probe des mit Aethyläther verdünnten neutralen Esters bewirkt nach mehrtägigem Stehen mit Brom keine Entfärbung; der Ester konnte unverändert wiedergewonnen werden. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint also keinerlei Einwirkung des Halogens stattzufinden.

Eine andere Portion des Esters wurde mit der molecularen Menge von Brom (ohne Verdünnung) im Rohr einige Stunden auf 120° erhitzt. Eine grosse Menge prächtiger, farbloser, säulenförmiger Krystalle hatte sich ausgeschieden, die durch den Schmelzpunkt von 220,3—220°,6 und durch Ueberführung in die Säure vom Schmelzpunkt 187° als Camphersäureanhydrid erkannt wurden. Aus reiner Camphersäure zur Vergleichung dargestelltes Anhydrid zeigte denselben Habitus und schmolz an demselben Thermometer bei 220°,8. Ferner wurde Bromäthyl in grosser Menge gefunden. Es wurde durch den Siedepunkt, Umwandlung in Aethylamin und durch die Carbylaminreaction nachgewiesen. Ausserdem fand sich noch etwas unzersetzter Ester und eine nicht gerade bedeutende Menge eines die Augen stark angreifenden Productes (durch Einwirkung des in Freiheit gesetzten Sauerstoffs auf Bromäthyl entstanden?) vor, welches nicht weiter untersucht wurde.

Der Camphersäurebiäthylester addirt demnach auch bei höherer Temperatur kein Brom, was er wohl unzweifelhaft thun würde, falls die aus Camphersäure erhältliche Verbindung $C_{10}H_{16}O_4 . Br_2$ eine atomistische wäre. Hierdurch scheint mir die Natur dieser letzteren als einer Molekularverbindung sicher festgestellt und ein neues Argument dafür, dass in der Camphersäure keine Aethylengruppe vorhanden, erbracht zu sein.

Die Einwirkung des Broms auf den Ester geht also nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}<^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5} + Br_2 = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}O + 2\,C_2H_5Br + O$$

vor sich und zwar, wie es scheint, quantitativ.

Eine derartige Bildung von Anhydrid aus dem Ester einer zweibasischen Säure ist, soweit mir erinnerlich, bisher noch nicht beobachtet worden und sie erklärt sich nur durch die geradezu bespiellose Neigung der Camphersäure zur Anhydrisirung. Dieses energische Bestreben wird auch durch folgenden Versuch in hübscher Weise illustrirt.

Der saure Camphersäureäthylester wurde mit Acetylchlorid im Einschlussrohr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Unter Abspaltung von Chloräthyl war Essigsäure und Camphersäureanhydrid gebildet worden nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOH\end{matrix} + CH_3.COCl = CH_3.COOH + C_2H_5Cl$$
$$+ C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O.$$

Auch für eine derartige Bildungsweise eines inneren Anhydrids einer zweibasischen Säure dürfte wohl bisher kein Beispiel vorliegen.

Dieses ganz frappante Bestreben der Camphersäure zur Anhydrisirung scheint mir für die Auffassung der Constitution dieses Körpers von entscheidender Bedeutung zu sein.

Nach der Kekulé'schen Formel würde derselbe zu den olefinischen Bicarbonsäuren gehören:

$$\begin{matrix}HO_2C - & C & = CH - CH_2 - & CH & - CO_2H\\ & | & & | & \\ & CH_3 & & C_3H_7 & \end{matrix}$$

Von allen bisher bekannten olefinischen Bicarbonsäuren liefern aber ausnahmslos nur die Orthobicarbonsäuren Anhydride, nämlich Maleïnsäure, Citraconsäure (Methylmaleïnsäure), Itaconsäure (Methylenbernsteinsäure $CH_2 = C(CO_2H) - CH_2 - CO_2H$), Pyrocinchonsäure (Dimethylmaleïnsäure), Teraconsäure (Isopropylenbernsteinsäure $(CH_3)_2C = C(CO_2H) - CH_2 - CO_2H$), Allylbernsteinsäure, Xeronsäure (Diäthylmaleïnsäure) u. s. w. Während in der Paraffinreihe ausser den Orthodicarbonsäuren, der Bernsteinsäure und ihren Substitutionsderivaten, auch noch die nächst höhere Homologe, die Glutarsäure $HO_2C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO_2H$ mit ihren Abkömmlingen zur Anhydridbildung befähigt ist (bei der Adipinsäure ist es nicht mehr der Fall[1]), ebensowenig bei den höheren Gliedern) findet etwas Aehnliches in der Olefinreihe nicht mehr statt. Die der Glutarsäure entsprechende olefinische Glutaconsäure $HO_2C - CH_2 - CH = CH - CO_2H$ hat bisher kein Anhydrid geliefert[2]). Obwohl nach den Untersuchungen von Auwers und Victor Meyer[3]) und von Bischoff[4]), sowohl

[1]) K. Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXIII, 101, 1890. Nach gefälliger brieflicher Mittheilung des Hrn. N. Zelinsky geben auch die beiden von ihm dargestellten stereoisomeren Dimethyladipinsäuren bei der Destillation kein Anhydrid.

[2]) M. Conrad und M. Guthzeit, Ann. Chem. Pharm. 222, 254, 1884.

[3]) K. Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXIII, 293, auch Auwers und L. J. Jackson, loc. cit. 1599, Auwers und J. Gardner, ebendas. 3622.

[4]) C. A. Bischoff, diese Berichte XXIII, 620 ff.

bei der Bernsteinsäure als auch bei der Glutarsäure die Einführung von Alkylgruppen die Neigung zur Anhydrisirung vermehrt, ist von keiner der bisher vorliegenden alkylirten Glutaconsäuren, der Methylglutaconsäure

$$\begin{array}{l} HO_2C - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH = CH - CO_2H \end{array}$$

von Conrad und Guthzeit[1]) und der Homomesaconsäure,

$$HO_2C—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH—CO_2H$$

von Hantzsch[2]) ein Anhydrid bekannt. Da nun auch keine dei beiden Hydromuconsäuren, in welchen die Carboxylgruppen noch weitei von einander entfernt sind als in der Glutaconsäure, ein Anhydrid geliefert haben, so kann wohl mit Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden, dass auch eine Methyl-Isopropyl-Hydromuconsäure zur Anhydrisirung nicht befähigt sein würde. Eine derartige Constitution kann somit der Camphersäure nicht zukommen, deren ausserordentliche Neigung zur Anhydridbildung dann ganz unverständlich bliebe.

Ziehen wir dagegen die aus der Diagonalformel des Camphers sich ergebene Structur der Camphersäure:

$$\begin{array}{ccccc} & & C_3H_7 & & \\ & & | & & \\ H_2C & — & C & — & CO_2H \\ | & & | & & \\ H_2C & — & C & — & CO_2H \\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{array}$$

in Betracht, so erscheint diese Verbindung nicht nur als Tetramethylenderivat, sondern zugleich auch als eine vierfach substituirte Bernsteinsäure. Nun haben, wie oben schon erwähnt, Victor Meyer und Auwers, Bischoff und andere Forscher gezeigt, dass die Neigung Anhydride zu bilden, bei den Bernsteinsäuren um so grösser ist, je mehr Wasserstoffatome durch Alkyl ersetzt sind und so ist denn diese Neigung bei den methylirten Abkömmlingen in der Tetramethylbernsteinsäure am stärkten ausgeprägt. Denselben Einfluss wie Methyl übe nach Bischoff's Versuchen auch andere Alkyle und es ist dahe nicht überraschend, dass eine vierfach substituirte, nämlich ein Aethylen-Methyl-Isopropyl-Bernsteinsäure ebenfalls ein besondere Bestreben zur Anhydrisirung zeigt.

Das ganze chemische Verhalten der Camphersäure: gegen Oxydations- und gegen Reductionsmittel, gegen Halogenwasserstoffsäure

---

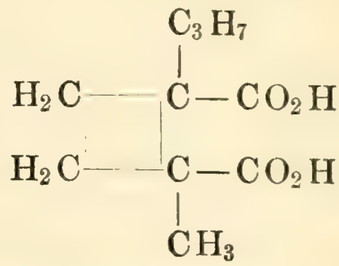
[1]) Conrad und Guthzeit, a. a. O. 260.

[2]) A. Hantzsch, Ann. Chem. Pharm. 222, 31.

und gegen Brom, ferner das geringe Esterificirungsvermögen und die ausserordentliche Neigung zur Anhydridbildung spricht also ebenso entschieden gegen die Auffassung dieser Säure als eines Derivates der $\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromuconsäure, als es die Zugehörigkeit der Camphersäure zur Bernsteinsäurereihe auf das Vollkommenste bestätigt.

Zu demselben Schlusse drängt aber auch das physikalische Verhalten, von welchem ich an dieser Stelle nur das auf das optische Rotationsvermögen Bezügliche anführen möchte. Betrachtet man die beiden für die Camphersäure in Frage kommenden Constitutionsformeln

$$CO_2H - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2 - \underset{\displaystyle C_3H_7}{\underset{|}{CH}} - CO_2H \quad \text{und}$$



nebeneinander, so ergiebt sich, dass die erstere nur *ein* asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Demnach wären nur drei optische Modificationen der Camphersäure möglich, eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine durch Vermischen dieser beiden desactivirte, die Paracamphersäure. Dem widersprechen aber die Thatsachen, denn ausser den drei genannten existirt mit Bestimmtheit noch eine vierte (inactive) Form, die Mesocamphersäure von Wreden, welche in gleicher Weise wie die inactive Mesoweinsäure gebildet wird und auch wie diese wieder in active Modificationen übergeführt werden kann. Es ist möglich, jedoch bis jetzt nicht sicher, dass noch eine fünfte und vielleicht sogar eine sechste optisch isomere Camphersäure existirt[1]). Wenn nun die Kekulé'sche Constitutionsformel diesem Thatbestande nicht genügt, so lehrt ein Blick auf die andere, dass hier die bestehenden Verhältnisse vorauszusehen waren. Denn diese Tetramethylenformel weist zwei asymmetrische und untereinander verschiedene Kohlenstoffatome auf, von denen das eine die Isopropyl-, das andere die Methylgruppe trägt. Eine einfache Ueberlegung lehrt, dass in solchem Falle, auf Grund der üblichen Anschauungen, sechs optische Isomere erwartet werden können, nämlich eine stark rechts und eine gleich stark links drehende, nebst der zugehörigen Traubensäureform, ebenso eine schwächer rechts und eine gleichviel links drehende mit der entsprechenden racemischen Form. Erweitert man die heutige Annahme, nach welcher die optische Activität nur von

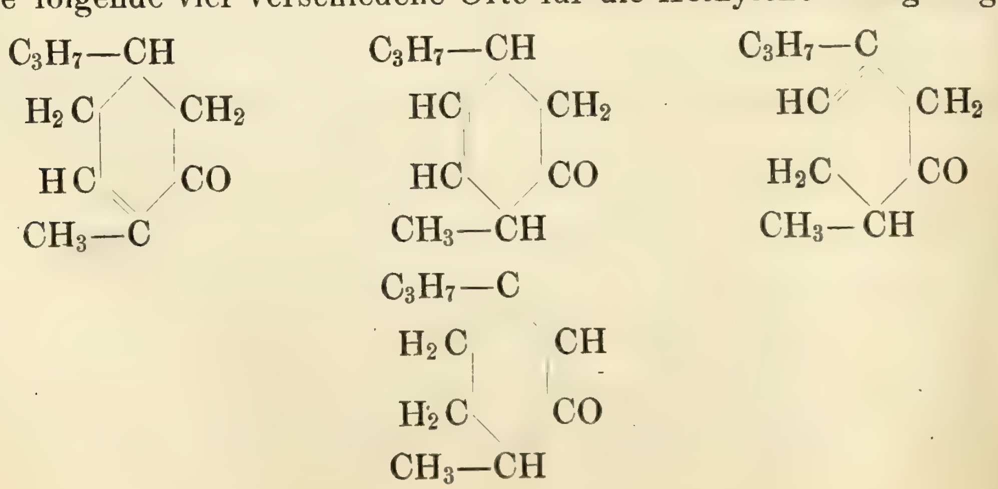
[1]) F. Wreden, Ann. Chem. Pharm. **163**, 323. 1871. Jungfleisch, Bull. soc. chim. **19**, 350. 1873. Wreden, diese Berichte VI, 565. 1873. . Kachler, Ann. Chem. Pharm. **169**, 178. 1873. J. Chautard, Compt. rend. **56**, 698; Ann. Chem. Pharm. **127**, 121. 1863.

der Art und Reihenfolge der Radicale abhängt, dahin, dass diese Erscheinung auch durch die gegenseitige Entfernung der Radicale von einander, beziehungsweise vom asymmetrischen Kohlenstoffatom modificirt werden kann — eine wohl zulässige Annahme —, so ist der Fall denkbar, dass in der Camphersäure Isopropyl und Methyl in derart verschiedene Entfernungen von den zugehörigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen gelangen, dass bei entgegengesetzter Orientirung der beiden Hälften der Molekel das Drehungsvermögen der einen Hälfte durch dasjenige der anderen gerade aufgehoben wird. Hiernach könnte also die Camphersäure, obwohl ihre beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome untereinander nicht gleichartig sind, doch ebenso wie die Weinsäure eine durch innere Compensation desactivirte Modification liefern, als welche möglicher Weise die Mesocamphersäure zu betrachten wäre, — falls sie nicht etwa, was minder wahrscheinlich sein dürfte, die zweite Traubensäureform darstellt.

Es ist hier nicht der Ort, auf diese gerade bei der Camphersäure besonders complicirten Erscheinungen, deren erneute und eingehendere Untersuchung manches Interessante zu Tage fördern könnte, näher einzutreten. Für den vorliegenden Zweck genügt es festzustellen, dass die Zahl der bisher schon mit Sicherheit bekannten optisch verschiedenen Modificationen der Camphersäure mit Kekulé's Constitutionsformel absolut nicht vereinbar, mit der Tetramethylenformel dagegen leicht erklärlich ist.

Die im Vorstehenden discutirte Hydromuconsäureform für die Camphersäure wurde von Kekulé aus seiner Campherformel abgeleitet. Es wurde nun schon Eingangs dieses Kapitels erwähnt, dass Kekulé selbst die ursprünglich von ihm angenommene Stellung der Aethylenbindung in seiner Campherformel nicht als sicher entschieden betrachtete. Man kann nun leicht zeigen, dass bei irgend welcher anderen Situation der Aethylenbindung noch weniger befriedigende Ergebnisse erhalten werden.

Die Carbonylgruppe befindet sich im Campher in der Orthostellung zum Methyl (Ueberführung in Carvacrol) und es sind in diesem Falle folgende vier verschiedene Orte für die Aethylenbindung möglich:

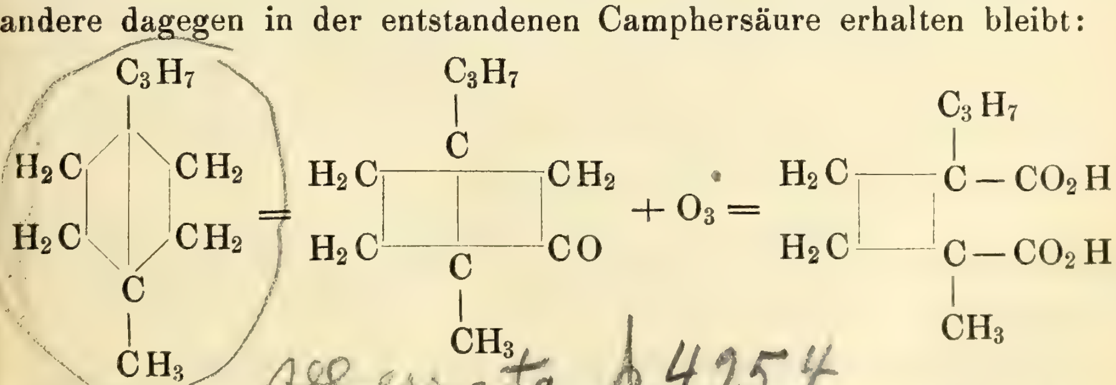


Die erste dieser Campherformeln haben wir bereits discutirt, die zweite und dritte würde, wie leicht ersichtlich, ebenfalls Hydromuconsäureformeln für die Camphersäure ergeben, die nach dem vorstehenden ebenfalls unzulässig wären. Käme aber die vierte der obigen Constitutionsformeln dem Campher zu, so könnte derselbe bei der Oxydation überhaupt kaum eine Säure mit zehn Kohlenstoffatomen liefern, da ausser einer Aufspaltung an der Bindestelle zwischen CO und CH in diesem Falle noch eine Zersplitterung am Orte der Aethylenbindung stattfinden dürfte.

Die zweite, dritte und vierte Campherformel ist aber auch aus einem anderen Grunde im Nachtheil gegenüber der ersten. Das verschiedenartige Verhalten des Camphers und des Menthons bei der Carbonsäuresynthese führte uns zu dem Schlusse, dass im Campher, im Gegensatz zum Menthon, nur *ein* Kohlenstoffatom mit labilem Wasserstoff vorhanden ist. Diesem Postulat entspricht wohl die erste, ursprünglich von Kekulé aufgestellte Campherformel, die drei anderen entsprechen ihm aber nicht, insofern in ihnen allen in der Orthostellung zum Carbonyl zwei Wasserstoff tragende Kohlenstoffatome sich befinden, in welchem Falle der Campher wie das Menthon eine Bicarbonsäure liefern sollte, was eben nicht stattfindet.

Im Vorstehenden ist demnach wohl überzeugend nachgewiesen, dass keine der discutirten Campherformeln mit Aethylenbindung und ebenso wenig eine der daraus abgeleiteten Camphersäureformeln annehmbar ist.

Betrachtet man dagegen die oben eingehend begründete Constitution der Camphersäure als erwiesen, so dass also diese als ein Derivat der Bernsteinsäure und zugleich als ein solches des Tetramethylens aufzufassen wäre, so ist es klar, dass damit auch die Structur des Camphers *und namentlich die in demselben bisher nur vermuthete, aber niemals experimentell nachgewiesene Parabindung*, als festgestellt gelten muss. Der Campher wäre dann ein verdoppelter Tetramethylenring, bei dessen Oxydation der eine Ring an der Ketostelle gesprengt wird, der andere dagegen in der entstandenen Camphersäure erhalten bleibt:



Der Nachweiss, dass diese problematische Parabindung, die auch in verschiedenen Terpenen und anderweitigen Abkömmlingen derselben angenommen wird, im Campher und daher auch im Borneol und in

den Derivaten dieser Körper thatsächlich existirt, verleiht den bisherigen Anschauungen in der Chemie der Terpene eine wesentliche Stütze.

Zum Schlusse dürfte es nicht ohne Interesse sein, auf die seltsame Entwickelungsgeschichte der für die Constitutionsfragen innerhalb der Terpengruppe so bedeutungsvollen Camphersäureformel besonders aufmerksam zu machen. Kekulé gelangte auf Grund einer nahezu ganz richtigen Auffassung von der Constitution des Camphers, einer Auffassung, welche sich als ungemein fruchtbringend erwiesen hat, zu einer vollkommen irrigen Schlussfolgerung in Bezug auf die Structur der Camphersäure. Victor Meyer dagegen stellte einige Jahre früher und Ballo einige Jahre später, ausgehend von zwei anderen Campherformeln, beide den Thatsachen viel weniger entsprechend als die Kekulé'sche, eine und dieselbe Formel für die Camphersäure auf, die jetzt als die richtige nachgewiesen worden ist.

Aus der späteren Abhandlung wird man ersehen, dass alle Schlussfolgerungen, zu denen wir hier, hauptsächlich gestützt auf chemische Argumente, gelangt sind, in dem spectrometrischen Verhalten der ganzen Camphergruppe eine geradezu glänzende Bestätigung erfahren.

Heidelberg, im October 1891.

---

547. Wilhelm Wislicenus: Reduction des Oxalessigesters

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Mit der Synthese des Oxalessigesters war, wie vorauszusehen, ein neuer Weg zur Synthese der inactiven Aepfelsäure eröffnet. Von der Möglichkeit, die Aepfelsäure auf diesem Wege zu erhalten, habe ich mich schon vor längerer Zeit überzeugt, die analytischen Belege aber erst vor Kurzem gesammelt. Die nachstehenden Zeilen sollen die bisher offene Lücke ausfüllen.[1])

Bei der Reduction mit Natriumamalgam nimmt der Oxalessigester Wasserstoff unter gleichzeitiger Verseifung auf nach folgender Gleichung:

$$COOC_2H_5 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 + H_2 + 2H_2O = \\ COOH . CHOH . CH_2 . COOH + 2C_2H_5OH.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **246**, 315.

Die Reaction scheint ziemlich glatt zu verlaufen, doch sind bei der Isolirung der Aepfelsäure Verluste so schwer zu vermeiden, dass die Ausbeute bisher nicht über 50 pCt. der Theorie stieg.

Je 10 g Oxalessigester wurden mit 100 g Wasser übergossen und unter Kühlung und fortwährendem Schütteln allmählich mit etwa 120 g $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam versetzt. Während des ganzen Versuches wurde die Reaction durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure schwach sauer erhalten. Das Ende der Reduction ist leicht zu erkennen. Auf Zusatz der ersten Portion Natriumamalgam färbt sich nämlich die Flüssigkeit gelblich. Diese Färbung rührt wohl von einer Natriumverbindung her; sie verschwindet, wenn man stark ansäuert, und ist besonders deutlich, wenn die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Nach Verbrauch von etwa 100 g Natriumamalgam wird die Flüssigkeit auch bei alkalischer Reaction ganz farblos und die weiter hinzugefügten 20 g Amalgam veranlassen bereits die Entwickelung von Wasserstoff, welche sich durch Druck im Schüttelgefäss bemerklich macht — ein Zeichen, dass die Reaction beendet ist. Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wird neutralisirt und filtrirt, die Schwefelsäure durch einen möglichst geringen Ueberschuss von Barythydrat ausgefällt, das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, — wenn nöthig — mit Thierkohle entfärbt und mit Bleinitratlösung vorsichtig versetzt. Das ausgefallene äpfelsaure Blei wird gut gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Bleisulfid abfiltrirte farblose Lösung hinterlässt beim Verdampfen auf dem Wasserbad die Aepfelsäure als farblosen Syrup, der nach einiger Zeit fast vollständig erstarrt. Die Masse wird durch Aufstreichen auf Thon von Mutterlauge befreit, in wenig Alkohol gelöst und mit reichlichen Mengen Aether versetzt. Dabei scheidet sich alle unorganische Substanz in weissen Flocken ab und man erhält beim Verdunsten der alkoholisch-ätherischen Lösung die Aepfelsäure im reinen Zustande. Sie bildet weisse, kleine Kryställchen, der Schmelzpunkt lag bei 125—126°, an der Luft war sie nicht zerfliesslich, wohl aber in wasserdampfgesättigter Atmosphäre; eine 10 procentige Lösung drehte, wie zu erwarten, die Polarisationsebene des Lichtes nicht.

0.2769 g Substanz gaben 0.3626 g Kohlensäure und 0.1148 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6O_5$
C	35.71	35.82 pCt.
H	4.62	4.48 »

Bei mehrstündigem Erhitzen auf etwa 180° bilden sich reichliche Quantitäten von Fumarsäure, wie zu erwarten war.

Bei diesen Versuchen erfreute ich mich der Unterstützung des Hrn. Dr. Rudolf Stahel, dem ich dafür meinen besten Dank sage.

548. J. Mai: Einwirkung von Oximen auf Diazoverbindungen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 31. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Fügt man zu einer alkalischen Lösung von Benzaldoxim eine wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid, so entsteht sofort ein voluminöser Niederschlag, der zuerst fast farblos aussieht, sich jedoch bald dunkelgelb färbt. Derselbe wird getrocknet und mit Aether übergossen, wobei die gefärbten Nebenproducte in Lösung gehen und eine farblose Substanz zurückbleibt, welche aus Alkohol-Aether umkrystallisirt werden kann. Diese Reaction scheint eine ganz allgemeine zu sein. Statt Benzaldoxim habe ich Isobenzaldoxim, Acetoxim und Aethylaldoxim verwendet; das Diazobenzolchlorid habe ich mit anderen Diazokörpern vertauscht, immer entstanden Körper von gleichem Aussehen und denselben Eigenschaften. Bei Verwendung von Acetoxim entstehen sofort farblose Producte, welche sich auch bei längerem Stehen nicht verändern. Das Aldoxim lieferte ein Oel, welches mit verdünnter Salzsäure übergossen fest wird.

Was die Natur der neuen Verbindungen betrifft, so sind dieselben allem Anscheine nach durch Austritt von Chlornatrium entstanden.

$$C_6H_5N = NCl + C_6H_5CH = N(ONa)$$
$$- NaCl + \begin{matrix} C_6H_5N = N \\ C_6H_5CH = N \end{matrix} \!> O$$

Dieselben können demnach als Stickstoffäther oder als Derivate eines Hydroxylaminanhydrides angesehen werden.

Für diese Auffassung spricht:

a) eine Stickstoffbestimmung des aus Acetoxim und *p*-Diazotoluolchlorid entstandenen Productes.

0.1008 g Substanz gaben 19.6 ccm Stickstoff bei 22° und 751 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O$
21.65	21.9 pCt.

b) die Zersetzung der Körper durch verdünnte Salzsäure, wobei Diazobenzolimid und Aldehyd resp. Keton entsteht.

$$\text{Z. B. } C_6H_5N = N - O - NCHC_6H_5 \text{ giebt } C_6H_5CHO + C_6H_5N\!<\!\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}.$$

Schliesslich will ich noch hinzufügen, dass ich damit beschäftigt bin, diese Reaction auf andere Körper auszudehnen, die Halogen am Stickstoff gebunden enthalten, um Derivate von $NH_2 - O - NH_2$ und vielleicht durch Abspaltung den letzteren Körper selbst darzustellen. So reagirt unter anderen Bromacetamid auf Benzaldoxim unter Abscheidung eines festen Körpers.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

549. Em. Formánek: Bildung der Harnsäure aus Cyanessigsäure und Harnstoff.

[Aus dem Institute f. medic. Chemie des Prof. J. Horbaczewski an der böhm. Universität in Prag.]

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Erhitzt man ein Gemenge von Harnstoff und Cyanessigsäure, so erhält man unter anderen Producten auch eine kleine Menge Harnsäure.

Die Reaction ist am einfachsten auf folgende Weise auszuführen: Ein Gemenge von Cyanessigsäure und Harnstoff wird in einer Eprouvette an einer kleinen Flamme des Bunsen'schen Brenners vorsichtig erhitzt, wobei man besonders dafür Sorge tragen muss, dass ununterbrochen eine reichliche Gasentwickelung aus der Schmelzmasse stattfindet. Das Gemisch färbt sich beim Erwärmen nur ganz schwach gelblich, und bei weiterem Erhitzen wird die Schmelze trübe, um bald darauf zu erstarren. Damit ist die Reaction beendet. Ist dieselbe tadellos ausgefallen, so muss die erstarrte Schmelze entweder ganz weiss oder nur sehr schwach gelblich gefärbt sein. Ein Bröckchen solcher Schmelze giebt eine ganz deutliche Murexid-Reaction.

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, die Reaction mit kleineren Mengen von Substanz auszuführen und ungefähr nur 0.5 g Cyanessigsäure und 2 g Harnstoff auf einmal zu schmelzen, denn bei der Anwendung von grösseren Mengen entsteht die Gefahr des Ueberhitzens. Die Menge des angewandten Harnstoffes gegenüber der der Cyanessigsäure muss darum auch eine grosse sein.

Um die Harnsäure zu isoliren, löst man die erstarrte Schmelze in Natronlauge, übersättigt die Lösung mit Chlorammonium und Ammoniak und fällt dann mit einem Gemisch von Magnesiamixtur und ammoniakalischer Silberlösung, lässt absetzen, filtrirt, wäscht mit Wasser einigemal aus und zersetzt in der Wärme mit einer Lösung von Schwefelnatrium. Vom Schwefelsilber wird filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und auf ein kleines Volumen verdampft. Die Harnsäure scheidet sich dann aus.

Es gelingt aber nicht schon dadurch reine Harnsäure zu erhalten, sondern man muss die oben erwähnte Procedur noch einigemale wiederholen und ausserdem noch andere Methoden der Reindarstellung der Harnsäure anwenden, wie die Darstellung des sauren Alkalisalzes und das Lösen der schon früher ziemlich reinen Säure in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser.

Was die Ausbeute anbelangt, so ist dieselbe ziemlich schlecht, aus 1 g Cyanessigsäure und 4 g Harnstoff gewinnt man nur 20—30 mg reine Harnsäure.

Das reine Product hat folgende Eigenschaften:

1. Es krystallisirt in mikroskopischen, dünnen, rhombischen Plättchen, die theilweise zu Rosetten gruppirt sind.

2. Es giebt mit Salpetersäure verdampft einen zwiebelrothen Fleck (Murexidreaction), der sich mit Ammoniak purpurroth mit Kalilauge violett färbt.

3. Es reducirt die Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung.

4. Die Elementaranalyse der bei 110° C. zum constanten Gewichte getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

a) 0.0943 g Substanz gaben 27.3 ccm Stickstoff, gemessen bei 15.7° C. und 746 mm Barometerstand, entsprechend 33.17 pCt. Stickstoff.

b) 0.1304 g Substanz gaben 0.0324 g Wasser entsprechend 2.91 pCt. Wasserstoff und 0.1701 g Kohlensäure entsprechend 35.58 pCt. Kohlenstoff.

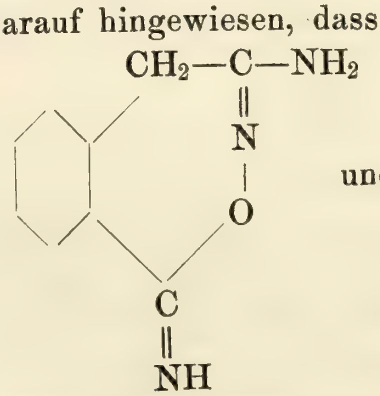
	Berechnet	Gefunden
C	35.71	35.58 pCt.
H	2.39	2.91 »
N	33.33	33.17 »

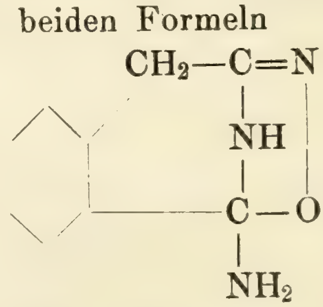
550. Ferd. Tiemann: Zur Kenntniss der Amidoxime und Azoxime.

(VII. Mittheilung.)

[Aus dem Berl.-Univ.-Labor. No. DCCCLIV, vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.]

Vor einiger Zeit habe ich[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass das *o*-Cyanbenzylcyanid gegen Hydroxylamin ein sehr eigenartiges Verhalten zeigt. Wie man auch die Bedingungen der Einwirkung gestalten mag, immer reagirt nur 1 Molekül Hydroxylamin mit 1 Molekül *o*-Cyanbenzylcyanid, und die dabei gebildete Verbindung zeigt keineswegs das Verhalten eines Amidoxims, welches eine intacte Cyangruppe enthält, sondern Eigenschaften, welche deutlich anzeigen, dass die Cyan- und Amidoximgruppe mit einander in Wechselwirkung getreten sind. Ich habe darauf hingewiesen, dass die beiden Formeln

1. 

und 2.  .

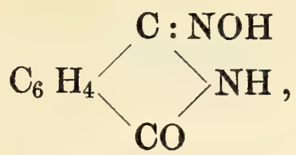
diesem Umstande Rechnung tragen.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2945 und 3124. Siehe auch G. Eichelbaum. Diese Berichte XXII, 2973.

Vor Auffindung dieser Verbindung hatte die Untersuchung der Amidoxime nur ein einziges Amidoxim kennen gelehrt, welches, aus dem entsprechenden Nitril hergestellt, sich als solches nicht isoliren lässt, weil die Amidoximgruppe alsbald auf eine andere im Molekül der betreffenden Verbindung vorhandene Atomgruppe reagirt.

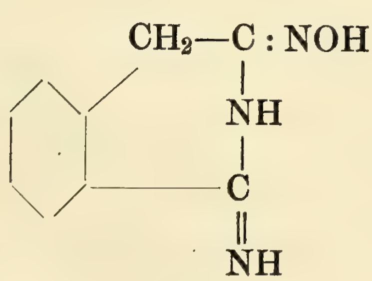
Wenn man nämlich Hydroxylamin auf *o*-Cyanbenzoesäureäthylester $\overset{1}{N}C . C_6H_4 . \overset{2}{C}O_2C_2H_5$ einwirken lässt, so erhält man nicht Benzenylamidoxim-*o*-carbonsäureäthylester $C_2H_5O_2\overset{1}{C} . C_6H_4 . \overset{2}{C} : NOH . NH_2$ sondern, indem dieser sofort Alkohol abspaltet, Phtalimidoxim[1])



welches glatt in Phtalimid übergeht, wenn man daraus die Oximidgruppe durch Erwärmen mit Eisenchlorid und Salzsäure oder durch Einwirkung von salpetriger Säure eliminirt.

Wie man sieht, hat in diesem Falle der Ammoniakrest NH_2 der Amidoximgruppe auf die benachbarte Carboxäthylgruppe eingewirkt.

Nach Versuchen, welche E. Rosenthal[2]) im hiesigen Institute ausgeführt hat, tritt das Hydroxylamin leichter mit einer in der Kohlenstoffseitenkette vorhandenen als mit einer am Benzolkern haftenden Cyangruppe in Wechselwirkung. Aus dem *o*-Cyanbenzylcyanid sollte demnach zunächst *o*-Cyanphenyläthenylamidoxim, $NC . C_6H_4 . CH_2 . C : NOH . NH_2$ entstehen. Wenn der Ammoniakrest dieser Verbindung auf die Cyangruppe derselben reagirt, so wird ein Körper von der Formel:



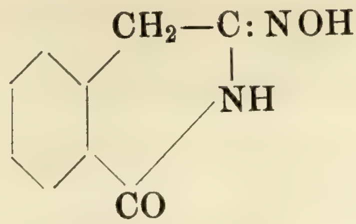
entstehen.

Derselbe enthält eine Imidgruppe, welche, in dieser Weise gebunden, wie die Erfahrung lehrt, nur lose haftet und bei der Einwirkung wasserhaltiger chemischer Agentien unter Freiwerden von

[1]) F. Tiemann, diese Berichte XIX, 1478 und G. Müller, diese Berichte XIX. 1498.

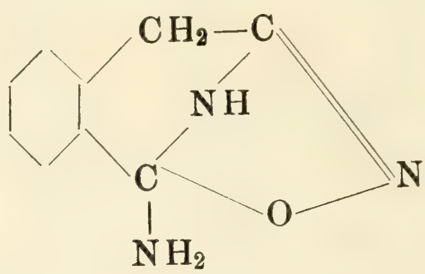
[2]) Diese Berichte XXII, 2983.

Ammoniak unschwer durch Sauerstoff zu ersetzen ist. Dabei würde die obige Substanz in die Verbindung



übergeführt werden.

Wird dagegen der Körper nicht in dieser Weise zersetzt, sondern direct in ein stabiles Isomeres umgewandelt, welches keine freie Oximidgruppe enthält, unter der Einwirkung von Säuren und Basen Ammoniak nicht mehr leicht abspaltet und nur basische Eigenschaften zeigt, so werden sich die Atome voraussichtlich im Sinne der Formel:



gruppiren.

Diese Vorgänge scheinen sich in der That bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf *o*-Cyanbenzylcyanid abzuspielen, und von den beiden oben für das Product dieser Reaction aufgestellten Formeln kann schon heute die zweite als die entschieden wahrscheinlichere angesprochen werden.

Ich beabsichtige, in einer späteren Veröffentlichung auf die erwähnte Verbindung zurückzukommen, und erörtere heute zunächst einige Versuche, welche ebenfalls für die Richtigkeit der soeben erläuterten Auffassung sprechen[1]) und deren Einzelergebnisse Hr. Fritz Garny in der folgenden Mittheilung dargelegt hat.

Das Trimethylendicyanid[2]) wird durch Hydroxylamin bei 60—70° in normaler Weise in Glutarendiamidoxim, $H_2N . HON:C.CH_2.CH_2.CH_2.C:NOH.NH_2$, und Glutarenimidodioxim,

$$HON:C.CH_2.CH_2.CH_2.C:NOH,$$
$$|\text{———}NH\text{———}|$$

umgewandelt. Lässt man aber auf Trimethylendicyanid (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur nur 1 Mol. Hydroxylamin einwirken, so wird nicht, wie zu erwarten, γ-Cyanbutenylamidoxim, sondern eine Ver-

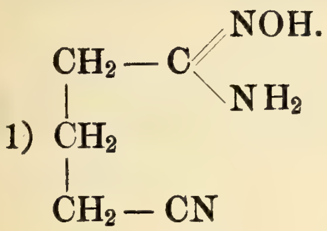
---

1) Siehe auch Tiemann, diese Berichte XXII, 3129.

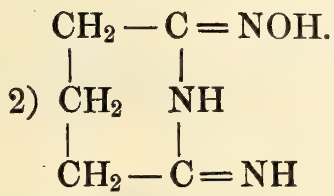
2) Tiemann, diese Berichte XXII, 2942, und J. Biedermann, ibid. XXII, 2967.

bindung gewonnen, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften der aus *o*-Cyanbenzylcyanid erhaltenen genau entspricht.

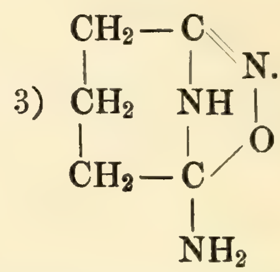
Die folgenden Formeln veranschaulichen die in diesem Falle voraussichtlich eintretenden Umlagerungen:



γ-Cyanbutenyl-amidoxim.

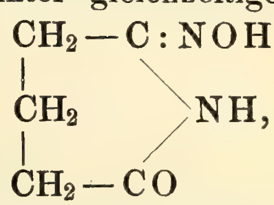


Glutarenimido-oximimid.



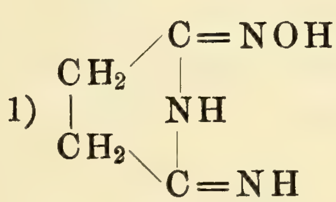
Letztes Umwandlungs-product.

Die durch die dritte Formel gekennzeichnete Verbindung entsteht dagegen nicht, wenn man die Reaction bei etwas höherer Temperatur vor sich gehen lässt; an ihrer Stelle tritt unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak Glutarimidoxim,

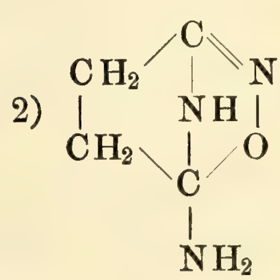


auf, welches sich bilden muss, wenn der nach der zweiten Formel constituirte Körper sich nicht in ein stabiles Isomeres umlagert, sondern sich in der oben vorgesehenen Weise zersetzt.

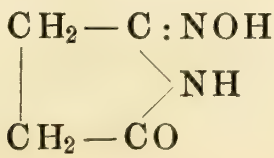
Wenn mit Aethylendicyanid nur 1 Mol. Hydroxylamin in Reaction tritt, so muss β-Cyanpropenylamidoxim, $NC.CH_2.CH_2.C:NOH.NH_2$, entstehen, und dieses könnte sich im Sinne der Formeln



und



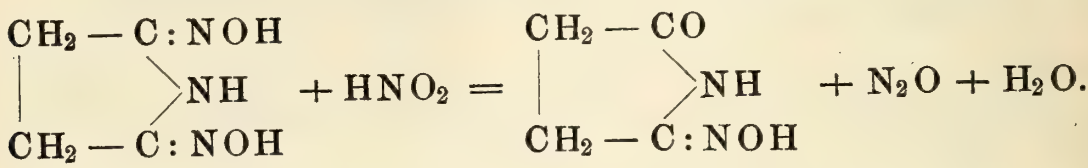
umlagern. Es ist bemerkenswerth, dass aus dem Aethylendicyanid bislang weder β-Cyanpropenylamidoxim noch ein stabiles Isomeres desselben hat erhalten werden können. An Stelle dieser Verbindungen tritt bei geeigneter Einwirkung von nur 1 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Aethylendicyanid Succinimidoxim:



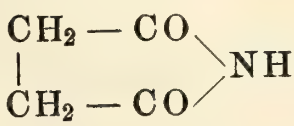
,

auf, welches in analoger Weise, wie das Glutarimidoxim aus dem hypothetischen Glutarenimidoximimid, aus dem hierüber durch die Formel I bezeichneten, voraussichtlichen Zwischenproduct unter Hinzutritt von Wasser und Abspaltung von Ammoniak entstanden sein dürfte.

Das Succinimidoxim kann leicht auch aus dem Succinenimidodioxim gewonnen werden, wenn man aus 1 Molekül des letzteren durch Zusatz von 1 Molekül Natriumnitrit, Ansäuern mit Salzsäure und gelindes Erwärmen nur eine Oximidgruppe entfernt. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

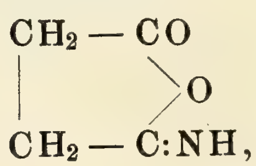


Unterwirft man das Succinimidoxim derselben Reaction oder wendet man von vornherein auf 1 Mol. Succinenimidodioxim 2 Mol. Natriumnitrit an, so wird ebenso glatt Succinimid

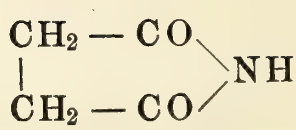


gebildet. Die salpetrige Säure lässt sich bei diesen Umwandlungen durch Eisenchlorid und Salzsäure ersetzen, indessen verläuft der Process in diesem Falle weniger glatt.

Die soeben erwähnten glatten Uebergänge des Succinenimidodioxims in Succinimidoxim und Succinimid sprechen deutlich dafür, dass dem Succinimid nicht die Formel:

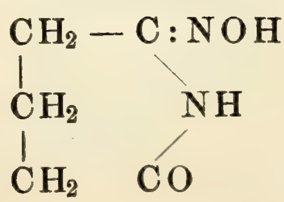


sondern die Formel:

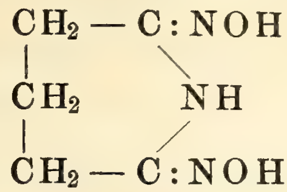


zukommt, worin Stickstoff als ein selbstständiges Glied des vorhandenen Atomringes fungirt.

Das Glutarimidoxim:



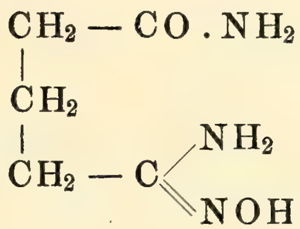
kann in analoger Weise aus Glutarenimidodioxim:



gewonnen werden. Ja die Neigung zur Ringbildung ist in der Glutarreihe so gross, dass Glutarimidoxim auch resultirt, wenn man in dem Glutarendiamidoxim

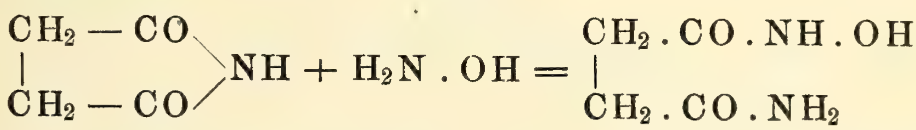
$$H_2N . HON : C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C : NOH . NH_2$$

mit Hülfe von salpetriger Säure eine Oximidgruppe durch Sauerstoff ersetzt und die Lösung des dadurch gebildeten Butenylamidoximcarbonsäureamids



eindampft.

Das Succinimidoxim lässt sich dagegen nicht durch eine directe Substitution von Sauerstoff im Succinimid durch eine Oximidgruppe darstellen. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Succinimid entsteht vielmehr nach der Gleichung:



zunächst Succinaminhydroxamsäure, von welcher sich zwei Moleküle unter Ammoniakaustritt zu Disuccinimidodihydroxamsäure, $HO . NH . CO . CH_2 . CH_2 . CO . NH . CO . CH_2 . CH_2 . CO . NH.OH$, condensiren.

Die Reaction verläuft mithin im ähnlichen Sinne wie bei der von C. Hoffmann [1]) beobachteten Bildung von Acethydroxamsäure aus Hydroxylamin und Acetamid [2]).

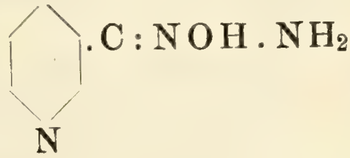
Hjalmar Modeen hat im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyanessigsäureäthylester, $NC.CH_2.CO_2C_2H_5$, Methenylamidoximacethydroxamsäure, $H_2N.HON:C.CH_2.CO.NH.OH$, d. h. eine Verbindung dargestellt, welche zugleich Amidoxim und

[1]) Diese Berichte XXII, 2854.

[2]) Ich werde in einer folgenden Mittheilung die Gründe erörtern, welche mich bestimmen, in den freien Hydroxamsäuren und deren daraus direct dargestellten primären Aethern und Estern nach wie vor das Vorhandensein einer Oxamidgruppe NH.OH, bezw. einer Gruppe NH.OR, anzunehmen. F. T.

Hydroxamsäure ist. Die Substitution des einwerthigen Alkoholrestes in den Säureestern durch den einwerthigen Hydroxylaminrest, NH.OH, erfolgt im Allgemeinen nur schwierig [1]) und ist in glatter Weise bislang nur bei einer Anzahl aromatischer Säureester unter dem condensirenden Einflusse gleichzeitig anwesenden Natriumalkoholates bewirkt worden [2]). Es ist daher besonders bemerkenswerth, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyanessigsäureäthylester die Cyan- wie die Carboxäthylgruppe mit gleicher Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung irgend eines Condensationsmittels angegriffen werden.

Bislang war kein Amidoxim bekannt, welches die Gruppe $C:NOH.NH_2$ in directer Verbindung mit dem Pyridinkern enthält. Um diese Lücke auszufüllen, hat L. Michaelis aus dem β-Cyanpyridin das Nicotenylamidoxim:



dargestellt und sorgfältig untersucht. Das Nicotenylamidoxim hat sich dabei beständiger als die aliphatischen Amidoxime und ähnlich reactionsfähig wie das Benzenylamidoxim erwiesen.

Die HHrn. Hjalmar Modeen und L. Michaelis berichten ebenfalls in besonderen Mittheilungen eingehend über die von ihnen ausgeführten Versuche.

---

551. Fritz Garny: Ueber Hydroxylaminabkömmlinge der Bernsteinsäure und Glutarsäure. [3])

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium DCCCCLV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Als Ausgangsmaterial für den ersten Theil der folgenden Arbeit diente das Aethylencyanid, das Nitril der Bernsteinsäure. Es wurde nach den Angaben von Pinner [4]) dargestellt. Gleiche Gewichtstheile Aethylenbromid und gepulverten 98 procentigen Cyankaliums werden in alkoholischer Lösung zwei Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt und das ausgeschiedene Brom-

---

1) Siehe Tiemann und Krüger, diese Berichte XVIII, 740.

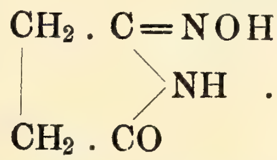
2) Siehe Jeanrenaud, diese Berichte XXII, 1270.

3) Siehe auch F. Garny Inaugural-Dissertation, Berlin 1891.

4) Diese Berichte XVI, 360.

kalium abfiltrirt. Es empfiehlt sich, von Zeit zu Zeit eine geringe Menge verdünnter Schwefelsäure hinzuzufügen, um eine Verseifung des gebildeten Nitrils durch die alkalische Flüssigkeit zu vermeiden. Natürlich darf man nicht zu viel Schwefelsäure hinzugeben, da ja die Verseifung auch in saurer Lösung erfolgt. Um die möglichst neutrale Reaction der Flüssigkeit beobachten zu können, wirft man etwas Lackmuspapier in die Lösung. Nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Alkohols wird der Rest unter vermindertem Drucke fractionirt. Das Aethylencyanid geht je nach dem vorhandenen Drucke zwischen 160 und 200° über, während sehr viel Kohle in dem Kolben zurückbleibt. Die Ausbeute beträgt etwa 20 pCt. des angewandten Bromids und hängt wesentlich von dem genauen Innehalten obiger Vorschrift ab.

Succinimidoxim,



Meine Absicht war ursprünglich, durch Einwirkung von nur einem Molekül Hydroxylamin auf Aethylencyanid ein cyanirtes Amidoxim darzustellen, wobei also nur die eine Cyangruppe in die Amidoximgruppe umgewandelt werden sollte, bezw. eine damit isomere Verbindung zu erhalten, in der diese beiden Gruppen unter Bildung eines geschlossenen Atomringes in Wechselwirkung getreten sind. Derartige Körper, welche im Gegensatz zu den Amidoximen nur basische Eigenschaften zeigen, wurden schon dargestellt von Eichelbaum[1]) aus *o*-Cyanbenzylcyanid und von Biedermann[2]) aus Trimethylencyanid, aber ihre Constitution wurde bis jetzt noch nicht mit Sicherheit ermittelt.

Um eine analoge Verbindung in der Bernsteinsäurereihe zu erhalten, wurde 1 Mol. Aethylencyanid, in Alkohol gelöst, mit der wässerigen Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und $^1/_2$ Mol. krystallisirten Natriumcarbonats acht Stunden lang bei einer Temperatur von 60—70° im Wasserbade in Verschlussflaschen digerirt. Die Lösung wurde alsdann zur Trockne verdampft, der Rückstand mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgekocht und heiss filtrirt. Beim Abkühlen des Filtrats schieden sich weisse Krystalle ab, die, aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, ungenau bei 197° unter Zersetzung schmolzen, nachdem sie sich schon vorher gebräunt hatten.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2973.
[2]) Diese Berichte XXII, 2972.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Werthe:

	I.	II.	III.	IV.	
C	41.73	—	41.93	—	pCt.
H	5.58	—	5.35	—	»
N	—	24.48	—	24.71	»

Da das erwartete β-Cyanpropenylamidoxim 37.17 pCt. Stickstoff erfordert, musste eine andere Verbindung entstanden sein. Beim Eindampfen der Lösung tritt eine intensive Ammoniakentwickelung ein, welche eine Umsetzung des ersten Productes der Reaction anzeigt. Die beschriebene Substanz ist als Succinimidoxim erkannt worden, welches folgende Zahlen verlangt:

C_4	48	42.10
H_6	6	5.27
N_2	28	24.56
O_2	32	28.07
	114	100.00

Das Succinimidoxim ist löslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform. Es besitzt sowohl saure als auch basische Eigenschaften. Die Lösung in Natronlauge hat eine blaugrüne Farbe. Das in Alkohol lösliche salzsaure Salz krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 98° schmelzen. Das Pikrat, welches sich beim Stehen einer concentrirten Lösung von Succinimidoxim und Pikrinsäure ausscheidet, schmilzt bei 212°. Durch Silbernitrat erfolgt keine Fällung. Das Kupfersalz ist moosgrün, das Bleisalz weiss; beide fallen erst auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak aus. Mit Eisenchlorid giebt das Succinimidoxim eine rothbraune Färbung, mit Fehling'scher Lösung gekocht einen rothbraunen, krystallinischen Niederschlag und nicht die für die meisten Amidoxime charakteristische schmutziggrüne Fällung.

Zum Nachweise der Constitution wurde das Succinimidoxim mit salpetriger Säure behandelt. Seine wässerige Lösung wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit, ebenfalls in Wasser gelöst, versetzt und unter Abkühlung tropfenweise Salzsäure zugegeben. Durch einen glimmenden Spahn konnte das dabei entweichende Stickstoffoxydulgas nachgewiesen werden. Beim Eindampfen der Lösung schied sich Succinimid ab, das aus Aceton umkrystallisirt wurde. Es gab mit Eisenchlorid keine Färbung mehr. Es wurde durch den bei 126° liegenden Schmelzpunkt, Feststellung seiner Löslichkeitsverhältnisse und eine Stickstoffbestimmung identificirt.

Letztere ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_4H_5NO_2$	Gefunden
N	14.14	14.31 pCt.

Noch auf einem anderen Wege gelang es, das Succinimidoxim darzustellen. René Drouin[1]) giebt an, dass bei mehrstündigem Erhitzen von Aethylencyanid mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr bei einer Temperatur von 110° Succinaminsäurenitril gebildet wird. Dieses zerfällt zwischen 210° und 220° unter Bräunung, ohne vorher zu schmelzen. Es ist kaum löslich in Alkohol und unlöslich in Aether etc.

Auf dieses Nitril liess ich Hydroxylamin in der bekannten Weise einwirken, indem es acht Stunden lang in Verschlussflaschen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat bei einer Temperatur von 60—70° digerirt wurde. Nachdem die Lösung zur Trockne verdampft war, wobei Ammoniak entwich, wurde der Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 197°, dem Schmelzpunkte des Succinimidoxims, unter Zersetzung schmolzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_4H_6N_2O_2$	Gefunden
N	24.56	24.02 pCt.

Diese zweite Bildungsweise des Succinimidoxims lässt sich durch folgende Gleichungen darstellen:

$$1.\quad 2\begin{array}{l} CH_2.CN \\ | \\ CH_2.CO.NH_2 \end{array} + 2\,NH_2OH.HCl + Na_2CO_3$$

$$= 2\begin{array}{l} CH_2.C\begin{smallmatrix} \diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix} \\ | \\ CH_2.CONH_2 \end{array} + 2\,NaCl + CO_2 + H_2O.$$

$$2.\quad \begin{array}{l} CH_2.C\begin{smallmatrix} \diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix} \\ | \\ CH_2.CO.NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.C=NOH \\ |\qquad\quad \rangle NH \\ CH_2.CO \end{array} + NH_3.$$

Noch auf einem dritten Wege wurde die neue Verbindung erhalten. Sembritzki[2]) stellte durch Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin auf Aethylencyanid und Stehenlassen des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur das bei 188° schmelzende Succinendiamidoxim dar, während sich bei der Einwirkung in der Wärme Ammoniak aus den beiden Amidoximgruppen abspaltet und sich das 2 Mol. Krystallwasser ent-

[1]) Compt. rend. 108, 675.

[2]) Diese Berichte XXII, 2958.

haltende Succinenimidodioxim bildet. Dasselbe schmilzt, wie ich nachträglich bemerke, da Sembritzki es unterlassen hat, bei 207°, wenn man ihm aber das Krystallwasser durch Trocknen entzieht, bei 198°. Diese Substanz wurde in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzt. Unter Entwicklung von Stickstoffoxydulgas entstand auch so das Succinimidoxim.

Endlich sollte dieser neue Körper durch Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf Succinimid dargestellt werden, in der Hoffnung, dass sich unter Wasserabspaltung das Succinimidoxim bilden würde. Es entstand aber dabei Disuccinimidodihydroxamsäure, welche ich nachher beschreiben werde.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Aethylencyanid in der Kälte entstand bei längerem Stehen das von Sembritzki dargestellte, bei 188° schmelzende Succinendiamidoxim.

Um die Verseifung, die bei der zuerst angegebenen Darstellung des Succinimidoxims stattfindet, zu verhindern, wurde bei einem weiteren Versuche jegliches Wasser ausgeschlossen. 1 Mol. Aethylencyanid, in absolutem Alkohol gelöst, wurde mit einer ebenfalls absolut alkoholischen Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat, dessen Salzsäure durch die berechnete Menge Natriumalkoholat in Freiheit gesetzt war, 8 Stunden bei 70° in Verschlussflaschen digerirt. Neben Kochsalz hatte sich eine andere Substanz ausgeschieden, die von jenem durch Schütteln mit kaltem Wasser getrennt werden konnte. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schmolz sie bei 188°. Hierdurch, sowie durch ihre Eigenschaften und ihre Analyse wurde sie als Succinendiamidoxim identificirt.

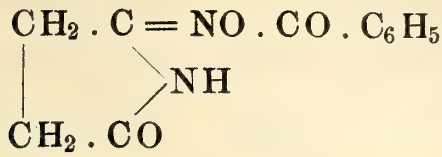
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_4	48	32.88	32.39	—
H_{10}	10	6.85	7.14	—
N_4	56	38.35	—	37.99
O_2	32	21.92	—	—
	146	100.00		

Bemerkenswerth ist, dass trotz dem Arbeiten in der Wärme sich nicht Ammoniak aus den beiden Amidoximgruppen abspaltete. Nur ganz geringe Mengen des Succinenimidodioxims konnten nachgewiesen werden.

Die vorstehenden Versuche lassen ersehen, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, in der Bernsteinsäurereihe ein cyanirtes Amidoxim, bezw. eine damit isomere Verbindung darzustellen.

Benzoylsuccinimidoxim,



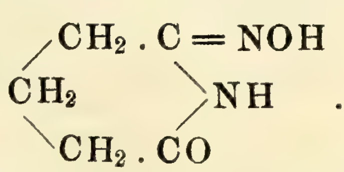
Das Benzoylderivat wurde nach der Baumann-Schotten'schen Methode dargestellt. Das Succinimidoxim wird in der berechneten Menge Natriumhydrat gelöst. Die Lösung hat, wie schon oben gesagt, eine blaugrüne Farbe. Hierauf wird die äquivalente Menge Benzoylchlorid zugegeben, wobei sogleich ein weisser Niederschlag entsteht. Man schüttelt so lange, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, und lässt zwölf Stunden lang mit stark verdünntem Ammoniak stehen, um die beim Benzoyliren entstandene Benzoësäure zu entfernen. Nach dem Abfiltriren wird der Niederschlag in Chloroform gelöst und die Lösung mit Ligroïn gefällt. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation wird der Körper schliesslich aus Chloroform umkrystallisirt.

Man erhält auf diese Weise ein weisses Pulver, welches bei 184^0 schmilzt. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Aether und unlöslich in Wasser und Ligroïn. Ferner löst es sich in Salzsäure, aber nicht in Kalilauge.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	60.55	60.21	—
H_{10}	10	4.59	4.99	—
N_2	28	12.84	—	12.82
O_3	48	22.02	—	—
	218	100.00		

Glutarimidoxim,



Als Ausgangsmaterial für die analogen Versuche in der Glutarsäurereihe diente das Trimethylencyanid. Es wurde nach demselben Verfahren wie das Aethylencyanid gewonnen, nur muss man hier längere Zeit, ungefähr acht Stunden lang, das Trimethylenbromid mit Cyankalium in alkoholischer Lösung kochen. Beim Destilliren unter vermindertem Druck findet gar keine Zersetzung statt und bei vorsichtiger Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure konnte eine fast quantitative Ausbeute erreicht werden.

Zuvor seien noch einige in dieses Gebiet einschlagende Versuche von Biedermann[1]) kurz erwähnt. Derselbe erhielt bei der Einwirkung von 2 Molekülen Hydroxylamin auf Trimethylencyanid in Verschlussflaschen bei 60—70° nebeneinander das bei 233° schmelzende Glutarendiamidoxim und das bei 193° schmelzende Glutarenimidodioxim, welches aus dem ersteren durch Ammoniakabspaltung entsteht, analog der von Sembritzki dargestellten Verbindung in der Bernsteinsäurereihe. Bei der Einwirkung von 1 Molekül Hydroxylamin auf Trimethylencyanid bei gewöhnlicher Temperatur erhielt Biedermann, wie schon anfangs erwähnt, einen dem γ-Cyanbutenylamidoxim isomeren Körper, der bei 103° schmilzt.

Um zu sehen, ob eine dem Succinimidoxim analoge Verbindung auch in der Glutarsäurereihe entsteht, wurde 1 Molekül Trimethylencyanid mit 1 Molekül Hydroxylamin und ½ Molekül Natriumcarbonat in wässerig-alkoholischer Lösung acht Stunden lang bei 60—70° in Verschlussflaschen digerirt. Nach dem Erkalten hatte sich ein weisser Niederschlag ausgeschieden, der grösstentheils aus dem bei 233° schmelzenden Glutarendiamidoxim bestand. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft, wobei Ammoniak entwich, und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Nach dem Einengen und Erkalten des Alkohols schied sich ein Körper aus, der etwas über 190° schmolz und den ich zuerst für das bei 193° schmelzende Glutarenimidodioxim hielt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde er aber durch eine Stickstoffbestimmung als das bei 196° schmelzende Glutarimidoxim identificirt.

Die letztere ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_5H_8N_2O_2$	Gefunden
N	21.87	22.33 pCt.

Das Glutarenimidodioxim erfordert 32.56 pCt. Stickstoff.

Die Bildung des Glutarimidoxims erfolgt natürlich analog der des Succinimidoxims aus Aethylencyanid. Es bildet sich zuerst das cyanirte Amidoxim, das sich auf die aus der vorstehenden Mittheilung des Hrn. Prof. Tiemann erläuterte Weise umlagert und zersetzt.

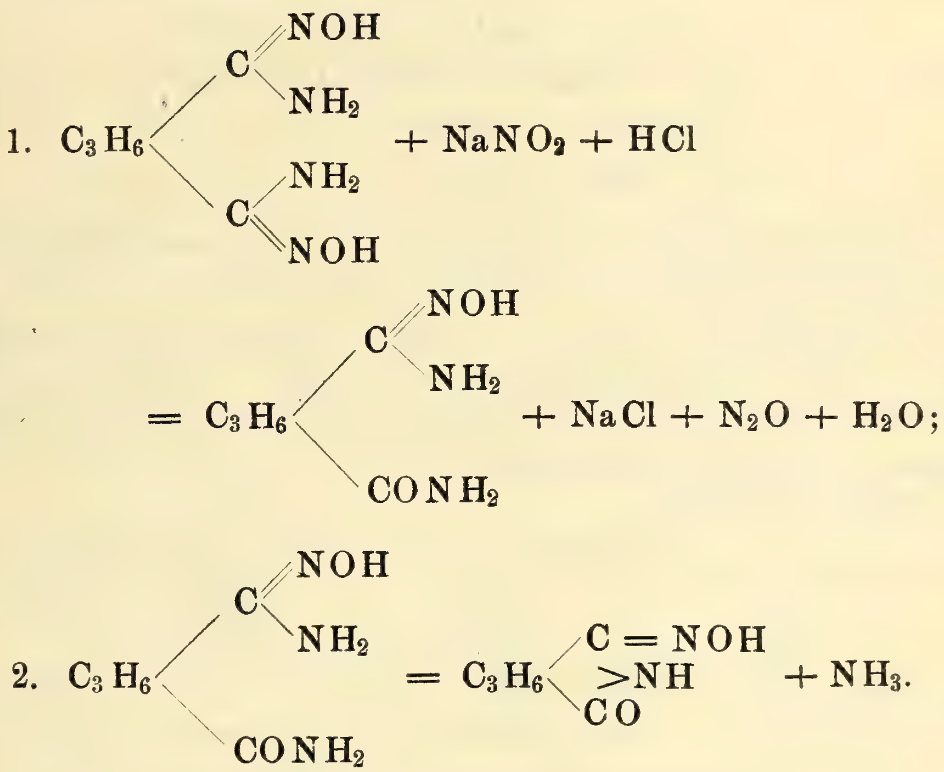
Das Glutarimidoxim kann man noch auf einem anderen Wege gewinnen. Durch die Güte des Hrn. Dr. J. Biedermann war ich in den Besitz einiger Gramme des bei 233° schmelzenden Glutarendiamidoxims gelangt. Auf diesen Körper liess ich 1 Molekül salpetrige Säure in der Weise einwirken, dass er in Salzsäure gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt wurde. Wenn man alsdann mit Sodalösung genau neutralisirt, so fällt etwas unverändertes Glutaren-

[1]) Diese Berichte XXII, 2967.

diamidoxim aus. Nach dem Abfiltriren engt man das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Es scheiden sich nach dem Erkalten weisse Nadeln von Glutarimidoxim ab, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 196° schmelzen. Es ist auffallend, dass dieser Körper fast denselben Schmelzpunkt hat wie das Succinimidoxim.

Durch das 1 Molekül salpetriger Säure wird nur die eine Amidoximgruppe in die Säureamidgruppe umgewandelt, und zwischen dieser und der noch übrigen Amidoximgruppe spaltet sich Ammoniak ab.

Die Bildungsweise dieser Verbindung lässt sich daher durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Das Glutarimidoxim sollte auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das noch unbekannte Glutaraminsäurenitril dargestellt werden, allein es gelang nicht, letzteres durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Trimethylencyanid im Einschlussrohr zu gewinnen.

Das Glutarimidoxim ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform. Es löst sich sowohl in Salzsäure als auch in Kalilauge. Durch Silbernitrat erfolgt keine Fällung. Das Kupfersalz ist hellgrün, das Bleisalz weiss; sie fallen auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak aus. Mit Eisenchlorid entsteht eine braune Färbung, Fehling'sche Lösung wird nur grün gefärbt und giebt keinen Niederschlag.

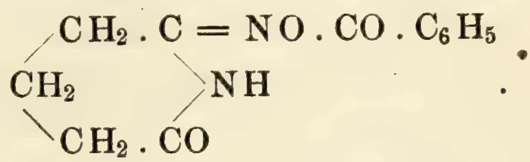
Zum Nachweise der Constitution wurde der Körper in Salzsäure gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Beim Eindampfen schied sich Glutarimid ab, das, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 152° schmolz.

Elementaranalyse des Glutarimidoxims:

	Theorie		Versuch	
C_5	60	46.88	46.49	—
H_8	8	6.25	6.56	—
N_2	28	21.87	—	21.99
O_2	32	25.00	—	—
	128	100.00		

Das von Biedermann dargestellte, bei 103° schmelzende Umwandlungsproduct des γ-Cyanbutenylamidoxims entsteht nicht unter den angegebenen, von mir innegehaltenen Bedingungen.

Benzoylglutarimidoxim,



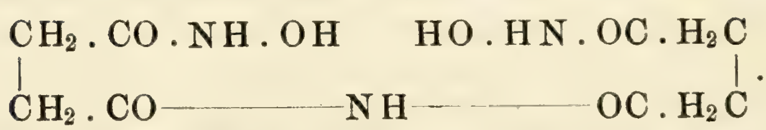
Das Benzoylderivat wurde nach der beim Benzoylsuccinimidoxim beschriebenen Baumann-Schotten'schen Methode erhalten.

Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, kaum löslich in Aether und unlöslich in Wasser und Ligroïn. Ferner löst es sich in Salzsäure, aber nicht in Kalilauge. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 160° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{12}	144	62.07	61.74	—
H_{12}	12	5.17	5.64	—
N_2	28	12.07	—	12.26
O_3	48	20.69	—	—
	232	100.00		

Disuccinimidodihydroxamsäure,



Wie schon beim Succinimidoxim bemerkt wurde, wollte ich dieses durch Einwirkung von 1 Molekül Hydroxylamin auf Succinimid darstellen. Zu diesem Zwecke wurde 1 Molekül des letzteren Körpers mit 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und ½ Molekül Natriumcarbonat in der gewohnten Weise bei 60—70° digerirt und weiter genau so verfahren, wie beim Succinimidoxim angegeben. Beim Abkühlen und langsamen Verdunsten des Alkohols schieden sich prachtvolle, stark glänzende Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt, bei 171° schmolzen. Zeigten schon die Krystallform und der Schmelzpunkt, dass nicht das Succinimidoxim entstanden war, so offenbarte

sich dies noch mehr durch die Reaction mit Eisenchlorid. Während dieses Reagens beim Succinimidoxim eine braune Färbung hervorruft, zeigte sich hier eine ausserordentlich intensive, dunkel kirschrothe Farbe.

Die Analyse des Körpers ergab auf die Formel $C_8H_{13}N_3O_6$ stimmende Werthe:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_8	96	38.87	38.60	—	38.82	—
H_{13}	13	5.26	5.58	—	5.25	—
N_3	42	17.00	—	16.91	—	16.69
O_6	96	38.87				
	247	100.00				

Da die Substanz, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, sich zersetzt, konnte keine Dampfdichtebestimmung gemacht werden.

Leider gab auch die Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult-Beckmann'schen Methode keine Resultate. In Eisessiglösung ausgeführt, wurden als Moleculargewicht erhalten: 81.25, 87.83, 92.86 statt 247. Die Substanz wird also durch den Eisessig zersetzt. In wässeriger Lösung wurde nur 77.08 erhalten. In Benzol ist der Körper nicht löslich. Auch die Moleculargewichtsbestimmung des Tetrabenzoylproductes in Eisessig ergab statt 663 nur 103.72.

Wie ist nun die neue Verbindung constituirt und wie kann man sie sich entstanden denken?

Der durch die Analyse ermittelten Formel $C_8H_{13}N_3O_6$ nach ist sie nach der Gleichung:

$$2C_4H_5NO_2 + 2NH_3O = C_8H_{13}N_3O_6 + NH_3$$

aus 2 Mol. Succinimid und 2 Mol. Hydroxylamin unter Austritt von 1 Mol. Ammoniak entstanden.

In der That wird beim Eindampfen der Lösung ein starker Ammoniakgeruch wahrgenommen.

Wahrscheinlich bildet sich aus Succinimid und Hydroxylamin zunächst Succinaminhydroxamsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2-CONH_2 \\ | \\ CH_2-CONH_2OH, \end{array}$$

von welcher 2 Mol. 1 Mol. Ammoniak verlieren.

Die Ammoniakabspaltung kann in verschiedener Weise erfolgen; die nachstehende Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO.NH.OH \\ | \\ CH_2CO \\ CH_2CO \end{array}\!\!>NH \qquad \begin{array}{l} | \\ CH_2-NH.OH \end{array}$$

entspricht indessen am besten dem chemischen Verhalten des Körpers.

Danach ist die Substanz vor allem eine Hydroxamsäure. Darauf wies schon die anfangs erwähnte dunkel kirschrothe Färbung mit Eisenchlorid hin, die für die Hydroxamsäuren charakteristisch ist. Ferner mag angeführt werden, dass C. Hoffmann[1]) solche Verbindungen, z. B. die Acethydroxamsäure, aus den Amiden mit Hydroxylamin bereits dargestellt hat, also auch eine Bildungsweise derselben aus den Imiden ziemlich wahrscheinlich ist.

Als weiterer Stützpunkt für die aufgestellte Formel mag der Umstand dienen, dass beim Benzoyliren vier Benzoylgruppen eintreten. Der Wasserstoff der Imidgruppe ist anscheinend nur sehr schwer ersetzbar, denn in keiner der von Sembritzki, Biedermann und mir dargestellten Verbindungen mit Imidgruppen konnte eine Substituirung des Imidwasserstoffes nachgewiesen werden.

Die Disuccinimidodihydroxamsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, ferner löst sie sich in heissem Alkohol; sie ist schwer löslich in Aether und unlöslich in Benzol, Ligroïn und Chloroform. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Das Silbersalz ist weiss, wird aber schon beim Stehen an der Luft schwarz, so dass es nicht analysirt werden konnte. Das Natriumsalz entsteht beim Hinzufügen von Natriumalkoholat zu der alkoholischen Lösung der Säure. Das Kupfersalz ist hellgrün, das Bleisalz weiss; sie fallen erst auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak aus.

Wenn man die Säure mit Salzsäure kocht, so scheidet sich beim Erkalten Bernsteinsäure in schönen Krystallen ab. Sie wurde durch ihren bei 180° liegenden Schmelzpunkt und durch Ueberführen in ihr bei 120° schmelzendes Anhydrid identificirt. Weiter wurden als Zersetzungsproducte Hydroxylamin durch Silbernitrat und Fehling'sche Lösung und Salmiak durch Platinchlorid nachgewiesen.

Wenn man die obige Constitutionsformel betrachtet, so ist diese Zersetzung auch leicht erklärlich. Auch von Kalilauge wird die Verbindung zersetzt.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die bei 266° schmelzen.

Behufs Darstellung einer Succinhydroxamsäure wurde Succinamid in bekannter Weise bei 60—70° mit freiem Hydroxylamin behandelt. Es entstand aber dabei dieselbe, bei 170° schmelzende Disuccinimidodihydroxamsäure.

Es tritt hierbei zwischen 1 Mol. Succinamid und 1 Mol. Hydroxylamin 1 Mol. Ammoniak aus und von dem entstandenen Körper:

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO . NH . OH \\ | \\ CH_2 . CONH_2 \end{array}$$

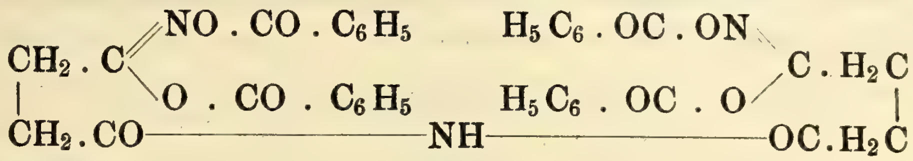
[1]) Diese Berichte XXII, 2854.

treten zwei Moleküle unter Ammoniakabspaltung in der vorhin beschriebenen Weise zusammen.

Die Stickstoffbestimmung in der aus dem Succinamid bereiteten Disuccinimidodihydroxamsäure ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_8H_{13}N_3O_6$	Gefunden
N	17.00	17.10 pCt.

Tetrabenzoylderivat der Disuccimidodihydroxamsäure,



Das Benzoylproduct wurde nach der beim Benzoylsuccinimidoxim beschriebenen Baumann-Schotten'schen Methode dargestellt.

Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform, und sehr schwer löslich in heissem Wasser. Man kann es durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigen. Es schmilzt bei 123°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{36}	432	65.16	65.34	—
H_{29}	29	4.38	4.49	—
N_3	42	6.33	—	6.51
O_{10}	160	24.13	—	—
	663	100.00		

552. Hjalmar Modeen: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyanessigsäureäthylester.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLVI; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Bekanntlich lassen sich die Nitrile durch Einwirkung von Hydroxylamin in Amidoxime überführen. Gewisse Ester sind, wie Tiemann und Krüger[1]), sowie Jeanrenaud[2]) nachgewiesen haben, durch Hydroxylamin in Hydroxamsäuren umzuwandeln, indem die Estergruppe unter Alkoholabspaltung in die Hydroxamsäuregruppe übergeht. Es war nun von Interesse festzustellen, wie Ester, welche gleichzeitig die Cyangruppe enthalten, sich gegen Hydroxylamin verhalten. Verbin-

[1]) Diese Berichte XVIII, 740.

[2]) Diese Berichte XXII, 1270.

dungen dieser Art, welche der aromatischen Reihe angehören, sind bereits von Gustav Müller[1]) der Einwirkung des Hydroxylamins unterworfen worden. Unter den bei diesen Versuchen innegehaltenen Bedingungen wurde indessen nur die Cyangruppe in die Amidoximgruppe übergeführt, die Estergruppe aber von Hydroxylamin nicht angegriffen.

Ich habe mit einer Verbindung der aliphatischen Reihe, dem Cyanessigsäureester, gearbeitet und bin dabei zu wesentlich anderen Ergebnissen als G. Müller gelangt.

Methenylamidoximacethydroxamsäure, $H_2N.HON:C.CH_2.CO.NH.OH$.

30 g Cyanessigester wurden in Alkohol gelöst und dazu 40 g Hydroxylaminchlorhydrat und 82.3 g frisch umkrystallisirten Natriumcarbonats in concentrirter wässeriger Lösung gefügt. Schliesslich setzte ich soviel Alkohol hinzu, bis eine klare Flüssigkeit entstand, und der Ester mithin vollständig in Lösung gegangen war.

Die Mischung liess ich 3—4 Stunden im Wasserbade ohne Druck bei einer Temperatur von ca. 40° C. stehen, wobei die Flüssigkeit sich hellgelb färbte. Beim Erkalten scheidet sich das Reactionsproduct in Form schneeweisser Krystalle alsbald im chemisch reinen Zustande ab.

Die gebildete Verbindung ist nach der Formel $C_3H_7N_3O_3$ zusammengesetzt. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	II.	III.	IV.
C_3	36	27.07	27.20	27.11	—	—
H_7	7	5.26	5.59	5.30	—	—
N_3	42	31.58	—	—	31.41	31.45
O_3	48	36.09	—	—	—	—
	133	100.00.				

Die Substanz zeigt zugleich das Verhalten eines Amidoxims und einer Hydroxamsäure.

Mit diesem Verhalten steht auch ihre durch die Elementaranalyse ermittelte Zusammensetzung im Einklang.

Sie ist mithin nach der folgenden Gleichung entstanden:

$$CN.CH_2.CO_2C_2H_5 + 2NH_2.OH.HCl + Na_2CO_3$$
$$= \begin{matrix} HO.N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>C.CH_2.CO.NH.OH + 2NaCl$$
$$+ C_2H_5OH + CO_2.$$

Ich nenne die Säure Methenylamidoximacethydroxamsäure. Dieselbe krystallisirt in sehr gut ausgebildeten, beiderseits zugespitzten

[1]) Diese Berichte XVIII, 2485 und XIX, 1491.

Prismen. Sie ist unlöslich in Aether, Aethylalkohol, Ligroïn, Benzol, Chloroform, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Aceton; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich dagegen in heissem Wasser, sowie in Natronlauge, verdünnter Salzsäure resp. Schwefelsäure, Salpetersäure und Ammoniak.

Die wässerige Lösung hat saure Eigenschaften und giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Farbe (Hydroxamsäuren); mit Fehling'scher Lösung einen schmutzigen Niederschlag (Amidoxime).

Die Säure bräunt sich bei höherer Temperatur und zersetzt sich gegen 150°. Beim Erhitzen derselben auf Platinblech entweicht Ammoniak.

Die Methenylamidoximacethydroxamsäure bildet sich auch, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Hydroxylamin auf Cyanessigsäureäthylester einwirken lässt, nur geht die Umsetzung in diesem Falle langsamer von Statten. Wendet man dabei eine zur Umwandlung des Esters ungenügende Menge von Hydroxylamin an, so bleibt ein Theil des ersteren unverändert, während der Rest in die obige Verbindung übergeht. Die Cyan- und Carboxäthylgruppe des Cyanessigsäureäthylesters werden mithin gleichzeitig und nicht die eine leichter als die andere angegriffen.

Ich habe eine Reihe von Salzen, Benzoyl- und Acetylderivate, so wie andere Umwandlungsproducte der Methenylacethydroxamsäure dargestellt und setze die Untersuchung der betreffenden Körper noch fort. Ich gedenke über die weiteren Ergebnisse dieser Arbeit später im Zusammenhange zu berichten.

---

553. L. Michaelis: Ueber Nicotenylamidoxim und Derivate desselben.[1]

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLVII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Als Ausgangsmaterial für die nachstehende Arbeit diente das von Otto Fischer[2]) zuerst dargestellte Nitril der Nicotinsäure.

Nicotenylamidoxim, $C_5H_4N . C\begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$.

β-Cyanpyridin wurde in concentrirter, wässeriger Lösung mit ebenfalls concentrirten, wässerigen Lösungen von salzsaurem Hydroxyl-

---

[1]) Siehe auch L. Michaelis Inaugural-Dissertation, Rostock 1891.

[2]) Diese Berichte XV, 63.

amin und krystallisirtem Natriumcarbonat in äquivalenten Mengen zusammen gegeben.

Durch achtstündiges Digeriren in Verschlussflaschen bei 70° erfolgte die Bildung des Amidoxims.

Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der aus Nicotenylamidoxim und Kochsalz bestehende Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Das nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende Amidoxim wurde aus heissem Chloroform umkrystallisirt.

Nicotenylamidoxim schmilzt, ohne sich zu zersetzen, glatt bei 128°. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Alkalien und Säuren, schwer löslich in Aether, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Mit Eisenchlorid giebt es eine rothe Färbung, mit Fehling'scher Lösung den für die meisten Amidoxime charakteristischen schmutzig braungrünen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	Versuche II.
C_6	72	52.55	52.35	—
H_7	7	5.11	5.32	—
N_3	42	30.56	—	30.64
O	16	11.69	—	—
	137	100.00.		

Da der Pyridinkern des Nicotenylamidoxims basischer Natur ist, so lag die Vermuthung nahe, dass das salzsaure Salz desselben zwei Moleküle Salzsäure enthalten würde. Ich stellte das salzsaure Salz, da ich es durch Eindampfen mit Salzsäure nicht rein erhalten konnte, dar, indem ich in die absolut wasserfreie ätherische Lösung des Nicotenylamidoxims trockenes Salzsäuregas leitete. Es schied sich dabei das salzsaure Salz als weisse Krystallmasse aus. Es bildet sehr zerfliessliche Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind, und schmilzt bei 171°.

Die Vermuthung, dass es 2 Moleküle Salzsäure bindet, wurde durch die Analyse bestätigt, welche folgende Zahlen ergab:

	Ber. für $C_6H_7N_3O, 2HCl$	Gefunden
Cl	33.81	33.80 pCt.

Die wässerige, concentrirte Lösung des salzsauren Nicotenylamidoxims giebt mit Platinchlorid ein in gelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz, welches in Wasser und Alkohol löslich ist.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_5H_4NC:NOH.NH_2, 2HCl, PtCl_4$	Gefunden
Pt	35.53	35.33 pCt.

Mit Zinntetrachlorid und Quecksilberchlorid giebt die wässerige Lösung des salzsauren Nicotenylamidoxims keine Niederschläge.

Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Kupferacetat das Kupfersalz gefällt, welches in Ammoniak und Salzsäure löslich, in Wasser unlöslich ist.

Das Silbersalz ist weiss und schwärzt sich am Licht.

Acetylnicotenylamidoxim, $C_5H_4N.C\begin{matrix} \diagup NO.CO.CH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$.

Bringt man äquivalente Mengen fein pulverisirtes Nicotenylamidoxim und Essigsäureanhydrid zusammen, so entsteht unter Selbsterwärmung der Mischung ein in kurzer Zeit fest werdender Brei.

Man zerreibt alsdann die Masse, neutralisirt die bei der Reaction gebildete Essigsäure mit Natriumcarbonat und saugt den Rückstand ab.

Durch Umkrystallisiren aus Chloroform erhält man das Acetylproduct rein. Dasselbe schmilzt bei 143°, ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Säuren, etwas schwerer in Wasser, Aether und Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	Versuche II.
C_8	96	53.63	53.45	—
H_9	9	5.03	5.16	—
N_3	42	23.46	—	23.77
O_2	32	17.88	—	—
	179	100.00.		

Erhitzt man Acetylnicotenylamidoxim über seinen Schmelzpunkt, oder kocht man es mit Wasser, so spaltet sich 1 Molekül Wasser ab, und es bildet sich das in Folgendem weiter behandelte:

Nicotenylazoximäthenyl, $C_5H_4N.C\begin{matrix} \diagup NO \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix}C.CH_3$.

Ich erhitzte das Acetylnicotenylamidoxim zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig auf dem Sandbade und erhielt auf diese Weise ein Sublimat, welches sich sofort zur Analyse eignete.

Nicotenylazoximäthenyl schmilzt bei 109° und ist löslich in Wasser, Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Säuren. Von Alkalien wird es nicht aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	Versuche II.
C_8	96	59.62	59.55	—
H_7	7	4.35	4.42	—
N_3	42	26.08	—	25.98
O	16	9.95	—	—
	161	100.00.		

Das salzsaure Salz des Azoxims bildet kleine, weisse, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln.

Das Platindoppelsalz fällt aus der concentrirten, wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid in schönen, gelben Nadeln aus, welche in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich sind.

Quecksilberchlorid erzeugt in der wässerigen, concentrirten Lösung des salzsauren Salzes einen aus feinen, weissen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

Mit Zinntetrachlorid erhielt ich keine Fällung.

Benzoylnicotenylamidoxim, $C_5H_4N . C \begin{cases} NO . CO . C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}$.

Zur Darstellung des Benzoylnicotenylamidoxims wurde das Nicotenylamidoxim in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und der berechnete Gewichtstheil Benzoylchlorid allmählich hinzugesetzt. Die Mischung erwärmte sich, und der Benzoylkörper schied sich sofort am Boden des Gefässes als körnige Masse ab.

Man schüttelt so lange, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak filtrirt man den Körper ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisirt ihn aus heissem Alkohol um. Man erhält ihn in weissen Blättchen, die bei 190^0 schmelzen. Er wird leicht aufgenommen von Benzol, Alkohol und Chloroform, sehr wenig von Aether und Wasser, gar nicht von Ligroïn.

Durch Säuren wird die Verbindung gelöst und durch Alkalien wieder gefällt. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	Versuche II.
C_{13}	156	64.73	64.47	—
H_{11}	11	4.56	4.59	—
N_3	42	17.43	—	17.65
O_2	32	13.28	—	—
	241	100.00.		

Erhitzt man Benzoylnicotenylamidoxim über seinen Schmelzpunkt zwischen zwei Uhrgläsern, so erhält man ein Sublimat, welches bei 139^0 schmilzt; es ist dies das

Nicotenylazoximbenzenyl, $C_5H_4N . C \begin{cases} NO \\ N \end{cases} C . C_6H_5$.

Kocht man Benzoylnicotenylamidoxim einige Zeit lang mit Wasser, so verändert sich der Körper unter Wasserabspaltung. Er wurde abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 139^0.

Nicotenylazoximbenzenyl ist löslich in Aether, Benzol, Ligroïn, Alkohol, Aceton, Chloroform, sowie in Säuren, dagegen unlöslich in Wasser und Alkalien.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	Versuche II.
C_{13}	156	69.95	69.85	—
H_9	9	4.04	4.26	—
N_3	42	18.83	—	19.07
O	16	7.18	—	—
	223	100.00.		

Das salzsaure Salz ist unbeständig. Mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid bildet es schwer lösliche Doppelsalze. Mit Zinntetrachlorid geht es keine schwer lösliche Verbindung ein.

Nicotenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure

$$C_5H_4N\,.\,C{<}^{NO}_{N}{>}C\,.\,CH_2{-}CH_2{-}COOH.$$

Durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Molekül Nicotenylamidoxim mit 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid auf 100° entsteht unter Aufschäumen eine braune Masse.

Die Reaction ist vollendet, wenn die Masse ruhig fliesst. Man lässt erkalten, kocht die Schmelze mit verdünnter Natronlauge aus, filtrirt vom Ungelösten ab und übersättigt das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Es fällt ein voluminöser Niederschlag, der nach dem Trocknen aus heissem Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wird.

Nicotenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure schmilzt bei 178°. Sie ist löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, von Aether, Chloroform und Benzol wird sie schwer aufgenommen, gar nicht von Ligroïn.

Sie ist löslich in Säuren und Alkalien; auf Lackmus reagirt sie sauer.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	Versuche II.
C_{10}	120	54.79	54.44	—
H_9	9	4.11	4.17	—
N_3	42	19.18	—	19.12
O_3	48	21.92	—	—
	219	100.00.		

Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes der Nicotenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure wird durch Silbernitrat das Silbersalz in sternförmig gruppirten Nadeln gefällt. Am Licht schwärzt es sich. Es ist löslich in Ammoniak.

Das Kupfersalz ist grün und ist in Ammoniak mit blauer Farbe löslich.

Nicotenylphenyluramidoxim, $C_5H_4N . C \begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NH . CO . NH . C_6H_5 \end{matrix}$.

Trägt man fein pulverisirtes Nicotenylamidoxim in die berechnete Menge Carbanil ein, so erfolgt sofort Erwärmung, und es resultirt ein festes Product, welches man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Chloroform in feinen Nadeln erhält.

Nicotenylphenyluramidoxim schmilzt bei 167°. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, schwerer in Benzol, Aether, Aceton, unlöslich in Ligroïn, Säuren und Alkalien.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	Versuche II.
C_{13}	156	60.93	60.60	—
H_{12}	12	4.68	4.73	—
N_4	56	21.88	—	22.30
O_2	32	12.51	—	—
	256	100.00.		

Nicotenylamidoximkohlensäureäthyläther,

$$C_5H_4N . C \begin{matrix} \diagup NO . CO . O . C_2H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}.$$

Lässt man zu der Auflösung von 3 Mol. Nicotenylamidoxim in absolutem Aether 2 Mol. Chlorkohlensäureäthyläther tropfenweise unter beständigem Umschütteln fliessen, so scheiden sich sofort Oeltröpfchen aus, die alsbald zu Krystallen von salzsaurem Nicotenylamidoxim erstarren. Die Verbindung, die in der Lösung enthalten ist, hat an Stelle des Wasserstoffatoms der Oximidogruppe des Nicotenylamidoxims den Rest $CO . O . C_2H_5$ aufgenommen.

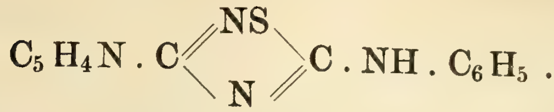
Man filtrirt von dem salzsauren Nicotenylamidoxim ab und dampft das Filtrat ein. Durch wiederholtes Aufnehmen des Rückstandes in Benzol und Fällen mit Ligroïn erhält man den Aether als weisse Masse.

Er schmilzt bei 136°, ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Säuren, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	Versuche II.
C_9	108	51.67	51.65	—
H_{11}	11	5.26	5.50	—
N_3	42	20.09	—	20.19
O_3	48	20.98	—	—
	209	100.00		

Nicotenylazosulfimcarboanilid,



Ursprünglich war es meine Absicht, ein Nicotenylphenylthiouramidoxim darzustellen auf dieselbe Weise, wie es Paul Krüger [1]) gelungen ist, das Benzenylthiouramidoxim zu erhalten.

Ich trug fein pulverisirtes Nicotenylamidoxim in die äquivalente Menge Phenylsenföl ein, und da nach längerem Stehen noch keine Reaction eintrat, so erwärmte ich die Mischung ganz gelinde auf dem Wasserbade. Unter plötzlichem Aufschäumen erhitzte sie sich sehr stark und erstarrte zu einer festen, braunen Masse.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol erhielt ich einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, der sich an der Luft etwas röthlich färbte.

Aus den Zahlen, welche mir die Analysen ergaben, konnte ich mit Bestimmtheit schliessen, dass der vorliegende Körper die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}N_4S$ und nicht $C_{13}H_{12}N_4OS$ hatte.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	Versuche II.	Versuche III.
C_{13}	156	61.41	61.18	—	—
H_{10}	10	3.93	4.14	—	—
N_4	56	22.08	—	22.06	—
S	32	12.58	—	—	12.72
	254	100.00			

Trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen ist es mir nicht gelungen, ein Nicotenylthiouramidoxim darzustellen; ich erhielt stets das Condensationsproduct.

Das von F. Tiemann [2]) besprochene Benzenylphenylthiouramidoxim wird in eine sehr beständige, schwefelhaltige Verbindung umgewandelt, wenn man es in Chloroformlösung mit überschüssigem Phenylsenföl kocht.

Auf dieselbe Weise lässt sich auch das Nicotenylazosulfimcarboanilid erhalten. Nach der von Hermann Koch [3]) gegebenen allgemeinen Vorschrift erhitzte ich 1 Mol. Nicotenylamidoxim mit 2 Mol. Phenylsenföl in Chloroformlösung zum Sieden. Schon nach kurzer Zeit trat eine heftige Schwefelwasserstoffentwickelung ein, welche erst nach dreissigstündigem Kochen nachliess. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der Chloroformlösung lange Nadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1060.

[2]) Diese Berichte XXIV, 375.

[3]) Diese Berichte XXIV, 394.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	Versuche II.	Versuche III.
C_{13}	156	61.41	61.15	—	—
H_{10}	10	3.93	4.30	—	—
N_4	56	22.08	—	21.93	—
S	32	12.58	—	—	12.65
	254	100.00			

Nicotenylazosulfimcarboanilid schmilzt bei 241°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger in Aether und Aceton. Von Säuren wird es aufgenommen und durch Alkalien gefällt.

Nicotenylamidoximbenzyläther,

$$C_5H_4N . C \begin{cases} NO . CH_2C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} .$$

In die Lösung äquivalenter Mengen Nicotenylamidoxim und Natriumalkoholat in Alkohol trägt man Benzylchlorid in dem berechneten Verhältniss ein und digerirt bei mässiger Wärme einige Stunden am Rückflusskühler.

Die Flüssigkeit wurde von dem abgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine rothbraune Masse, welche mit absolutem Aether extrahirt wurde; die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Krystalle wurden aus Ligroïn umkrystallisirt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	Versuche II.
C_{13}	156	68.72	68.52	—
H_{13}	13	5.73	6.09	—
N_3	42	18.50	—	18.72
O	16	7.05	—	—
	227	100.00		

Der Körper krystallisirt aus Ligroïn in Nadeln, welche bei 80° schmelzen. Er ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Von Säuren wird er aufgenommen, dagegen nicht von Alkalien.

554. Ferd. Tiemann: Zur Constitution der Hydroxamsäuren.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCLVIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Hydroxamsäuren bilden sich bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Hydroxylamin[1]) und sind auch durch Wechselwirkung zwischen Säureestern und Hydroxylamin[2]), sowie durch Verdrängung des Ammoniakrestes in Säureamiden durch den Hydroxylaminrest erhalten worden[3]).

Die erwähnte Umwandlung der Säureester wird durch Natriumalkoholat, bezw. freies Alkalihydrat begünstigt; es ist das nicht auffallend, da die entstehenden Hydroxamsäuren saure Eigenschaften besitzen.

Dass ein substituirter Ammoniakrest einen unveränderten Ammoniakrest verdrängt, ist keine eigenartige Erscheinung, es entsteht z. B. Diphenylharnstoff, wenn man Harnstoff mit Anilin erhitzt[4]).

Betrachtet man auch unter Berücksichtigung der soeben kurz gestreiften Eigenthümlichkeiten die Bildungsweisen der Hydroxamsäuren, so ersieht man alsbald, dass dieselben Reactionen, welche bei Anwendung von Ammoniak zu Säureamiden und von substituirtem Ammoniak zu in der NH_2-Gruppe substituirten Säureamiden, z. B. von Anilin zu Säureaniliden, führen, Hydroxamsäuren ergeben, wenn man dabei Ammoniak, Anilin etc. durch Hydroxylamin ersetzt.

Nach meinem Dafürhalten liegt daher auch heute kein Grund vor, die Hydroxamsäuren für etwas anderes als im Ammoniakrest hydroxylirte Säureamide von der allgemeinen Formel R.CO.NH.OH zu halten, als welche sie nach ihren Bildungsweisen angesprochen werden müssen.

Der Wasserstoff des in der Oxamidgruppe der Hydroxamsäuren vorhandenen Hydroxyls ist leicht durch Alkyle und Acyle (organische Säureradicale) zu ersetzen; die so entstehenden Verbindungen erscheinen als Säureamide, welche in der Amidgruppe alkyloxylirt bezw. acyloxylirt und also nach der allgemeinen Formel $R.CO.NH.OR^{I}$ zusammengesetzt sind.

---

1) Lossen, Ann. Chem. Pharm. **161**, 347.

2) Oxalhydroxamsäure, Lossen, Ann. Chem. Pharm. **150**, 314. Benzhydroxamsäure, Tiemann und Krüger, diese Berichte XVIII, 740. Benzhydroxamsäure, Salicylhydroxamsäure etc., A. Jeanrenaud, diese Berichte XXII, 1270. Methenylamidoximacethydroxamsäure, Hjalmar Modeen (siehe die vorstehende Mittheilung).

3) Acethydroxamsäure, C. Hoffmann, diese Berichte XXII, 2854.

4) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **131**, 252.

Vor sechs Jahren habe ich in Gemeinschaft mit P. Krüger[1]) nachgewiesen, dass der Benzenylamidoximäthyläther in salzsaurer Lösung gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5C:NOC_2H_5.NH_2, HCl + NaNO_2 + HCl$$
$$= C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NOC_2H_5 \\ \diagdown Cl\end{matrix} + NaCl + 2H_2O + N_2$$

nahezu quantitativ in Benzenyläthoximchlorid umgewandelt wird.

Das Benzenyläthoximchlorid wird durch wasserhaltige alkoholische Kalilauge unter Bildung von Benzoësäure, Aethoxylamin, $NH_2OC_2H_5$ und Chlorkalium zersetzt, von einer Auflösung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol aber im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5C:NOC_2H_5.Cl + NaOC_2H_5$$
$$= C_6H_5C:NOC_2H_5.OC_2H_5 + NaCl$$

in Benzenyläthoximidoäthyläther umgewandelt.

Diese Substanz ist identisch mit einem Aether, welcher sich aus der α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure[2]), sowie aus dem Benzhydroxamsäureäthyläther[3]) darstellen lässt.

Die α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure, welche nach Lossen[4]) beide bei weiterer Aethylirung in ein und denselben Benzenyläthoximidoäthyläther übergehen, sind zwei von einander deutlich unterschiedene, isomere Verbindungen. Sie lassen sich aus der Benzhydroxamsäure $C_6H_5CO.NHOH$ gewinnen, indem man daraus zunächst Dibenzhydroxamsäure $C_6H_5CONHOCO.C_6H_5$ darstellt, diese in ihr Silbersalz überführt und das letztere mit Jodäthyl behandelt. Dabei entstehen neben einander zwei isomere Dibenzhydroxamsäureäthyläther, von welchen bei der Verseifung mit Kalilauge der eine α- und der andere β-Aethylbenzhydroxamsäure liefert.

Die Darstellbarkeit der α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure aus der Benzhydroxamsäure, d. h. einer Verbindung, welche nach ihren Bildungsweisen als ein Säureoxamid angesprochen werden muss, einerseits und die damals bereits sicher festgestellte Ueberführbarkeit wenigstens einer der beiden Aethylbenzhydroxamsäuren in Benzenyläthoximidoäthyläther führte Krüger und mich zu der Ansicht, dass die Ursache der Isomerie der beiden Aethylhydroxamsäuren in einer etwas verschiedenen Anordnung der Atome in den Molekülen dieser

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 732.

[2]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. 252, 186.

[3]) loc. cit. Siehe auch F. Günther, Inaugural-Dissertation. Königsberg 1888. S. 24.

[4]) loc. cit.

Verbindungen zu suchen sein möchte, wie sie die folgenden zwei Formeln zum Ausdruck bringen:

$$C_6H_5C\begin{cases}NOH\\OC_2H_5\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_5CO.NC_2H_5.OH$$

α-Aethylbenzhydroxamsäure. β-Aethylbenzhydroxamsäure.

Traf diese Vermuthung zu, so war für das Auftreten einer grösseren Anzahl der unter den Derivaten der Benzhydroxamsäuren von Lossen beobachteten zahlreichen Isomeriefälle eine einfache Erklärung gefunden. Krüger und ich haben die Gründe, welche für unsere Auffassung sprachen, in der citirten Abhandlung entwickelt.

W. Lossen ist diesen Ausführungen zwei Male entgegengetreten[1]); ich komme auf diese Abhandlungen erst heute zurück, weil ich in der Zwischenzeit nur sehr vereinzelt Gelegenheit gefunden habe, mich mit den Hydroxamsäuren eingehender zu beschäftigen.

W. Lossen[2]) hat aus Aethoxylamin $NH_2OC_2H_5$ Aethoxyläthylamin $NC_2H_5.HOC_2H_5$ und daraus Benzäthoxyläthylamid $C_6H_5CO.N.C_2H_5.OC_2H_5$ dargestellt und nachgewiesen, dass dieses sich so völlig verschieden von dem Benzenyläthoximidoäthyläther $C_6H_5C:NOC_2H_5.OC_2H_5$ verhält, dass von einer einfachen Umwandlung des einen in den anderen nicht die Rede sein kann. Da die β-Aethylbenzhydroxamsäure bei der weiteren Aethylirung Benzenyläthoximidoäthyläther und nicht das obige Benzäthoxyläthylamid liefert, so fällt damit die von Krüger und mir für die β-Aethylbenzhydroxamsäure in Aussicht genommene Formel $C_6H_5CO.NC_2H_5.OH$ und gleichzeitig die von uns für die Erklärung eines Theiles der von Lossen beobachteten Isomerien befürwortete Hypothese.

Durch die Lectüre der citirten Lossen'schen Abhandlungen und die Wiederholung eines Theiles der von Lossen angestellten Versuche bin auch ich zu der Ueberzeugung geführt worden, dass die von Lossen beobachteten eigenthümlichen Isomerien sich immer auf Verbindungen beziehen, in deren Molekülen eine Oximidgruppe :NOH oder eine Alkyloximidgruppe :NOR oder eine Acyloximidgruppe :NO.COR angenommen werden muss. Lossen hat diese Isomeriefälle zuerst als eigenartige, nicht auf Structurverschiedenheiten beruhende erkannt und sie deshalb als physikalische bezeichnet; aber die complicirte Zusammensetzuug der aus den Hydroxamsäuren dargestellten isomeren Verbindungen hat ihn bislang verhindert, das Wesen und den Grund ihrer Isomerie weiter aufzuklären.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1189 und Ann. Chem. Pharm. 252, 170.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 252, 207. Siehe auch C. Holzheimer, Inaugural-Dissertation. Königsberg 1888.

Die Ergebnisse der Arbeiten von E. Beckmann, R. Behrend, H. Goldschmidt, A. Hantzsch, V. Meyer und A. Werner über die Abkömmlinge der einfacher zusammengesetzten Aldoxime und Ketoxime weisen darauf hin, dass die Isomerie vieler oximid- bezw. alkyloximid- bezw. acyloximidhaltigen organischen Verbindungen auf einer räumlich verschiedenen Stellung der doppelt gebundenen Gruppen: NOH, NOR und NOCOR in den Molekülen dieser Körper beruht, und haben bekanntlich Werner und Hantzsch zur Aufstellung einer Hypothese veranlasst, welche eine theoretische Deutung der bislang beobachteten, durch Structurverschiedenheit nicht erklärbaren Isomeriefälle unter den Stickstoffverbindungen anstrebt. Die Feststellung, ob und in wieweit die Theorie von Werner und Hantzsch geeignet ist, die von Lossen beobachteten Isomeriefälle zu erklären, bietet besonderes Interesse. Selbstverständlich werde ich diese direct in das Lossen'sche Arbeitsgebiet führende Richtung nicht verfolgen, bemerke aber bei dieser Gelegenheit, dass ich unter den Abkömmlingen der Amidoxime, welche ebenfalls die Gruppen :NOH, :NOR und :NOCOR enthalten, auffallender Weise stereochemischen Isomeriefällen der gedachten Art bis jetzt nicht begegnet bin. Ich hoffe, Zeit zu finden, um die zuletzt erwähnten Verbindungen von diesem Gesichtspunkte aus einer erneuten Prüfung zu unterwerfen.

Darf nun aus der Thatsache, dass die Hydroxamsäuren in Verbindungen überzuführen sind, welche eine Oximidgruppe oder eine alkylirte oder eine acylirte Oximidgruppe enthalten, der Schluss gezogen werden, den Lossen in den citirten und auch bereits in früheren Abhandlungen gezogen hat, nämlich, dass die Hydroxamsäuren selbst Oximidverbindungen sind und ihre chemische Structur der allgemeinen Formel R.C:NOH.OH entspricht? Meines Erachtens ist diese Frage entschieden zu verneinen.

Die Hydroxamsäuren sind auf Grund ihrer Bildungsweisen als im Amidrest hydroxylirte Säureamide anzusprechen, wie dies ihr Entdecker, W. Lossen, zunächst auch gethan hat. Die Hydroxamsäuren sind zumal dadurch ausgezeichnet, dass der Wasserstoff des in der Oxamidgruppe .NH.OH dieser Verbindungen vorhandenen Hydroxyls leicht durch Alkyle oder Acyle zu ersetzen ist, indem substituirte Säureamide von der allgemeinen Formel $R.CO.NHOR^{I}$ entstehen, in welcher Formel R^{I} sowohl ein Alkyl wie auch ein Acyl bezeichnet.

In den so gebildeten substituirten Säureamiden lässt sich ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzen; es ist bekannt, dass unter geeigneten Bedingungen auch in dem Amidrest der gewöhnlichen Säureamide Wasserstoff durch Metalle substituirt werden kann.

Wenn man die alkoholische Auflösung äquimolekularer Mengen von Dibenzhydroxamsäure und Kaliumhydrat mit Silbernitrat versetzt,

so fällt dibenzhydroxamsaures Silber aus; ein ziemlich beständiges Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers, den man auch als Benzäthoxylamid bezeichnen kann, schlägt sich nieder, wenn man bei dem soeben angeführten Versuch die Dibenzhydroxamsäure durch das zuletzt erwähnte Benzäthoxylamid ersetzt; löst man dagegen äquimolekulare Mengen von Benzamid und Silbernitrat in Wasser oder verdünntem Alkohol und fügt man die äquivalente Menge Alkalihydrat hinzu, so entsteht ein anfangs brauner, bald weiss werdender Niederschlag von Benzamidsilber; andere aromatische Säureamide verhalten sich ebenso.[1])

Behandelt man die genannten Silberverbindungen mit Jodäthyl, so entstehen aus den ersten beiden substituirte Benzenyloximidoäthyläther, aus der letzten Benzenylimidoäthyläther.[2])

Danach erscheinen die drei erwähnten Silberverbindungen nach den folgenden Formeln zusammengesetzt:

$$C_6H_5\,C\begin{matrix} /\!\!/ NO\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \\ \diagdown OAg \end{matrix} \qquad\qquad C_6H_5\,C\begin{matrix} /\!\!/ NOC_2H_5 \\ \diagdown OAg \end{matrix}$$

Dibenzhydroxamsaures Silber. Benzäthoxylamidsilber.

$$C_6H_5\,C\begin{matrix} /\!\!/ NH \\ \diagdown OAg \end{matrix}$$

Benzamidsilber.

Nicht zu bezweifeln ist, dass den aus den Silberverbindungen erhaltenen Aethyläthern die folgenden Formeln zukommen:

$$C_6H_5\,C\begin{matrix} /\!\!/ NOCOC_6H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} \qquad\qquad C_6H_5\,C\begin{matrix} /\!\!/ NOC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$$

Benzenylbenzoyloximidoäthyläther. Benzenyläthoximidoäthyläther.

und

$$C_6H_5\,C\begin{matrix} /\!\!/ NH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$$

Benzenylimidoäthyläther.

Die aliphatischen Säureamide leihen sich nach J. Tafel und C. Enoch zu den soeben erörterten Umsetzungen nicht mehr her. Niemand wird daraus schliessen, dass die aliphatischen Säureamide nach der allgemeinen Formel $R\,.\,CO\,.\,NH_2$, die aromatischen aber nach der allgemeinen Formel $R\,.\,C\begin{matrix} /\!\!/ NH \\ \diagdown OH \end{matrix}$ zusammengesetzt seien. Der

---

[1]) Siehe Julius Tafel und Carl Enoch, diese Berichte XXIII, 103 und 1550.

[2]) J. Tafel und C. Enoch, loc. cit.

Schluss, dass für die Hydroxamsäuren, d. h. die Säureoxamide, ausschliesslich die allgemeine Formel $\mathrm{R.C}\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/\mathrm{NOH}}{\backslash\mathrm{OH}}$ in Frage kommen könne, ist nach meiner Ansicht ebenso wenig zulässig.

Gewiss zeigen die Eigenschaften der Säureoxamide (Hydroxamsäuren) und Säureamide Unterschiede, wie sie auch zwischen den Eigenschaften von aliphatischen und aromatischen Säureamiden oder zwischen Säureamiden und Säureaniliden hervortreten, aber diese Unterschiede sind Gradunterschiede und nicht Artunterschiede.

Die organischen Säureamide im weitesten Sinne dieser Bezeichnung haben in mehr oder weniger ausgesprochenem Grade die Eigenschaft der Tautomerie, d. h. sie besitzen die Fähigkeit, unter gewissen Bedingungen im Sinne der einen und unter anderen Bedingungen, welche Verschiebung eines leicht beweglichen Wasserstoffatoms ermöglichen, im Sinne einer zweiten Formel zu reagiren.

Ich erinnere daran, dass diese Eigenschaft bei den Thioamiden und unter ihnen zumal bei den Thioharnstoffen in besonders ausgesprochener Weise hervortritt, dass der Uebergang von Lactamen in Lactime auf derselben beruht u. s. f.

Von dem soeben erörterten allgemeineren Verhalten der Säureamide machen die Hydroxamsäuren (Säureoxamide) nicht nur keine Ausnahme, sondern sind zu tautomeren Umlagerungen besonders befähigt.

Meines Erachtens liegt daher kein Grund vor, an der von W. Lossen für die Hydroxamsäuren zuerst aufgestellten allgemeinen Formel R.CO.NH.OH zu rütteln.

Käme denselben die neuerdings von Lossen vertheidigte Formel:

$$\mathrm{RC}\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/\mathrm{NOH}}{\backslash\mathrm{OH}},$$

auch im freien Zustande zu, so würde es nach meiner Ansicht angezeigt sein, den Namen Hydroxamsäuren, weil derselbe eine falsche Vorstellung von der Constitution dieser Verbindungen erweckt, in die Bezeichnung Hydroximsäuren umzuändern.

Ist aber, wie ich glaube dargethan zu haben, die allgemeine Formel

$$\mathrm{RC}\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/\mathrm{NOH}}{\backslash\mathrm{OH}}$$

für die Hydroxamsäuren ebenso wenig oder ebenso viel berechtigt wie die allgemeine Formel $\mathrm{RC}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{NH}}{\backslash\mathrm{OH}}$ für die aromatischen Säureamide, so dürfte es sich empfehlen, von der weiteren Einführung des Namens

Hydroximsäuren überhaupt abzusehen. Diejenigen aus den Hydroxamsäuren darstellbaren Körper, welche eine Oximid- oder Alkyloximid- oder Acyloximidgruppe enthalten, werden zweckmässiger als Oximid- bezw. substituirte Oximidverbindungen, also je nachdem die eine oder andere der Formeln:

$$R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!/NOH}{\backslash OR} \quad \text{oder} \quad R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!/NOR}{\backslash OR} \quad \text{oder}$$

$$RC\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!/NOCOR}{\backslash OR} \quad \text{oder} \quad RC\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!/NOR}{\backslash OCOR} \quad \text{oder}$$

$$R.C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!/NOCOR}{\backslash OCOR} \quad \text{oder} \quad RC\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!/NOR}{\backslash R^{I}}$$ [1]),

in Frage kommt, als Oximido-, Alkyloximido-, Acyloximidoalkyläther oder -säureester bezeichnet; ich glaube, dass dadurch der Ueberblick über die betreffenden Verbindungen und darunter auch über die sogenannten physikalischen Isomeren Lossen's, welche letzteren durch besondere Präfixe zu unterscheiden sind, erheblich erleichtert wird. Ich habe einige in diese Klasse gehörige Verbindungen aus dem Benzenylamidoximäthyläther dargestellt, welche ich in der folgenden Mittheilung beschreibe.

---

555. Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzenylamidoximäthyläther.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLIX; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Die Wechselwirkung zwischen Benzenylamidoximäthyläther und salpetriger Säure habe ich auf Grund von gemeinschaftlich mit Paul Krüger ausgeführten Versuchen in diesen Berichten, Jahrgang XVII, S. 1689, und Jahrgang XVIII, S. 732 und 736, erörtert. Die folgenden Angaben sollen zur Ergänzung der damals gemachten Mittheilungen dienen.

Wenn man in die mit einer Mineralsäure oder einer stärkeren organischen Säure angesäuerte Lösung des Benzenylamidoximäthyl-

---

[1]) R^{I} bezeichnet darin ein einwerthiges Atom, wie Cl oder Br oder einen einwerthigen Rest einer Mineralsäure.

äthers allmählich die äquimolekulare Menge Natriumnitrit bringt, so findet, ähnlich wie bei der durch salpetrige Säure leicht zu bewerkstelligenden Umwandlung der Phenylamidoessigsäure in Mandelsäure, eine regelmässige Stickstoffentwicklung gewöhnlich unter Abscheidung eines öligen Reactionsproductes statt; Krüger und ich waren mithin zu der Annahme berechtigt, dass die Reaction im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5C:NOC_2H_5 . NH_2, HR + NaNO_2$$
$$= C_6H_5C:NOC_2H_5 . OH + NaR + N_2 + H_2O$$

verlaufe, und haben das ölige Reactionsproduct aus diesem Grunde zuerst als einen Benzhydroximsäureäthyläther von der soeben angegebenen Formel angesprochen.

Die weitere Untersuchung hat gezeigt, dass diese Annahme nicht zutrifft und dass verschiedene Reactionsproducte erhalten werden, je nach den Säuren, mit denen man die Auflösung des Benzenylamidoximäthyläthers versetzt.

Benzenyläthoximchlorid,
$C_6H_5C:NOC_2H_5 . Cl$ [1]),

entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5C:NOC_2H_5 . NH_2 + 2HCl + NaNO_2$$
$$= C_6H_5C:NOC_2H_5 . Cl + NaCl + N_2 + 2H_2O,$$

wenn man zum Ansäuern Salzsäure verwendet.

Benzenyläthoximbromid,
$C_6H_5C:NOC_2H_5 . Br$,

wird dagegen erhalten, wenn man die gut gekühlten Lösungen von 1 Mol. Benzenylamidoximäthyläther in 2 Mol. Bromwasserstoffsäure und von 1 Mol. Natriumnitrit in Wasser vorsichtig mit einander vereinigt. Die Flüssigkeit trübt sich und setzt unter träger Stickstoffentwicklung allmählich ein specifisch schweres, aromatisch riechendes Oel ab. Der Verlauf der Reaction kann durch gelindes Erwärmen bis auf 40° und Reiben mit einem Glasstabe beschleunigt werden. Das Ende derselben giebt sich durch Klärung der Lösung und Aufhören der Stickstoffentwicklung zu erkennen. Das Reactionsproduct wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet und das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Das Benzenyläthoximbromid siedet bei einem Druck von 45 mm um 150°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol nnd Aether. Das Brom ist in der soeben beschriebenen Verbindung etwas

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 732.

leichter beweglich als das Chlor im Benzenyläthoximchlorid; die auf dem Austausch des Bromatomes gegen andere Atome oder einwerthige Atomgruppen beruhende Reactionsfähigkeit soll durch neue Versuche genauer festgestellt werden. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_9	108	47.37	47.33	—	—
H_{10}	10	4.38	4.44	—	—
N	14	6.14	—	6.34	—
O	16	7.02	—	—	—
Br	80	35.09	—	—	34.79
	228	100.00.			

Benzenyläthoximidosalpetrigsäureester,
(Benzenyläthoximnitrit),
$(C_6H_5C:NOC_2H_5).ONO$.

Die Einwirkung von Natriumnitrit auf den in Schwefelsäure gelösten Benzenylamidoximäthyläther ist bereits, diese Berichte XVIII, 737, geschildert worden. Es tritt dabei immer eine äusserst heftige Reaction ein, bei welcher die Flüssigkeit explosionsartig aus den verwandten Gefässen geschleudert wird, wenn man die Temperatur auf 30—50^0 steigen lässt.

Arbeitet man dagegen mit Lösungen, welche vor dem Mischen mit Eis sorgfältig gekühlt worden sind, und lässt man die Reaction schliesslich bei Zimmertemperatur zu Ende gehen, so erhält man als Product ein gelbes Oel, welches stark explosive Eigenschaften besitzt. Anfangs glaubte ich in dieser Substanz eine Diazoverbindung als Zwischenproduct gefasst zu haben.

Versuche, welche H. Wolff[1]) im hiesigen Institut mit dem Phenylallenylamidoximäthyläther angestellt hat, haben auch zur Aufklärung der chemischen Natur des obigen Oeles geführt. H. Wolff hat beobachtet, dass bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Phenylallenylamidoximäthyläthers Phenylallenyläthoximidosalpetrigsäureester $C_6H_5CH=CH.C:NOC_2H_5.ONO$ entsteht.

Das obige Oel hat eine analoge Zusammensetzung; es ist der Benzenyläthoximidosalpetrigsäureester und wird in reichlichster Ausbeute erhalten, wenn man unter Beobachtung der mehrfach erörterten Vorsichtsmaassregeln Benzenylamidoximäthyläther, Schwefelsäure und Natriumnitrit in den durch die Gleichung:

$$C_6H_5C:NOC_2H_5.NH_2 + 2NaNO_2 + 2H_2SO_4$$
$$= C_6H_5C:NOC_2H_5.ONO + 2NaHSO_4 + N_2 + 2H_2O$$

angezeigten Verhältnissen auf einander wirken lässt.

1) Diese Berichte XXII, 2395.

Das Oel wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung kleiner Mengen unveränderten Benzenylamidoximäthyläthers mit verdünnter Schwefelsäure und alsdann behufs Abtrennung der in Folge einer weiter fortgeschrittenen Zersetzung stets gebildeten Benzoësäure mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt. Man trocknet alsdann die ätherische Lösung mit entwässertem Kupfersulfat und verdunstet den Aether.

Das Benzenyläthoximnitrit ist indessen eine weniger beständige Verbindung als das Phenylallenyläthoximnitrit und hat aus diesem Grunde nicht in chemisch reinem Zustande gewonnen werden können. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aber aus seinen Zersetzungsproducten. Nimmt man die Verbindung durch vorsichtiges Erwärmen in Alkalilauge auf, so ist in der Auflösung durch Jodzinkstärkelösung beim Ansäuern mit Schwefelsäure salpetrige Säure leicht nachzuweisen.

Zersetzt man das Oel schnell durch Salzsäure, so treten Benzoësäure und Aethoxylamin als Zersetzungsproducte auf. Schüttelt man eine ätherische Lösung des Oeles längere Zeit mit Kalilauge, so findet eine Verseifung des Salpetrigsäureesters statt und aus der Kalilauge wird durch Kohlensäure Benzhydroxamsäureäthyläther in Freiheit gesetzt, der, nach der Vorschrift von Waldstein[1]) gereinigt, unschwer in Krystallen zu gewinnen ist.

Benzenyläthoximidoessigsäureester.

$$C_6H_5C : NOC_2H_5 . OCOCH_3.$$

Diese Verbindung entsteht, wenn man Benzenylamidoximäthyläther in concentrirter Essigsäure löst und in die Auflösung bei Zimmertemperatur allmählich die äquimolekulare Menge von Natriumnitrit in wässeriger Lösung einträgt. Es findet dabei eine regelmässige Stickstoffentwicklung statt. Nachdem diese zu Ende gekommen, fügt man Aether hinzu und trägt unter Abkühlen behufs Neutralisation der Essigsäure vorsichtig Natriumbicarbonat ein. Unter diesen Bedingungen wird der Ammoniakrest, NH_2, des Benzenylamidoximäthyläthers ziemlich glatt gegen den einwerthigen Essigsäurerest, $OCOCH_3$, ausgetauscht; bei vorsichtigem Arbeiten lässt sich eine unter Bildung von Benzoësäure und Aethoxylamin erfolgende weitergehende Zersetzung des Benzenylamidoximäthyläthers vollständig vermeiden. Die ätherische Lösung des Reactionsproductes wird mit Natriumbicarbonatlösung wiederholt durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und schliesslich mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet.

Der Benzenyläthoximidoessigsäureester hinterbleibt bei dem Verdunsten des Aethers als gelbes Oel, welches bislang nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **181**, 385.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	63.77	63.54	—
H_{13}	13	6.28	6.53	—
N	14	6.76	—	7.13
O_3	48	23.19	—	—
	207	100.00		

Der Benzenyläthoximidoessigsäureester löst sich leicht in Alkohol und Aether, zersetzt sich bei der directen Destillation unter Bildung von Carbanil und wird beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Essigsäure theilweise zersetzt.

Bei vorsichtigem Erwärmen mit wässerig alkoholischer Kalilauge wird der Ester unter Bildung von Kaliumacetat und der Kaliumverbindung des Benzhydroxamsäureäthyläthers verseift.

Auch bei der Destillation des beschriebenen Essigsäureesters mit Wasserdampf bleiben kleine Mengen von Benzhydroxamsäureäthyläther im Destillirkolben zurück und scheiden sich beim Erkalten in Krystallen aus.

Elementaranalyse des Brenzhydroxamsäureäthyläthers:

	Theorie		Versuch	
C_9	108	65.45	65.56	—
H_{11}	11	6.67	6.52	—
N	14	8.49	—	8.96
O_2	32	19.39	—	—
	165	100.00		

Bei der Destillation des Benzenyläthoximidoessigsäureesters mit Wasserdampf scheint, abgesehen von der bereits erwähnten theilweisen Abspaltung von Essigsäure, welche das Auftreten des Benzhydroxamsäureäthyläthers unter diesen Umständen erklärt, noch eine anderweitige, bislang nicht näher untersuchte Zersetzung dieser Verbindung stattzufinden; eine Reinigung derselben ist allem Anschein nach auf diesem Wege nicht zu erreichen.

Es ist besonders bemerkenswerth, dass bei den beschriebenen, durch salpetrige Säure veranlassten Zersetzungen des Benzenylamidoximäthyläthers unschwer eine Ersetzung des Ammoniakrestes, NH_2, dieser Verbindung durch Cl, Br und durch die einwerthigen Reste der salpetrigen Säure, ONO, und der Essigsäure, $OCOCH_3$, nicht aber durch den Wasserrest, OH, direct zu bewirken ist.

Wohl lassen sich die dabei entstehenden Verbindungen

$$C_6H_5C:NOC_2H_5 . Cl, \quad C_6H_5C:NOC_2H_5 . Br,$$

$$C_6H_5C:NOC_2H_5 . ONO \text{ und } C_6H_5C:NOC_2H_5 . OCOCH_3$$

mehr oder weniger direct in Benzhydroxamsäureäthyläther

$$C_6H_5CO . NH . OC_2H_5$$

umwandeln, aber aus diesen Umwandlungen sind meines Erachtens keine Rückschlüsse auf die chemische Structur des Benzhydroxamsäureäthyläthers zu ziehen, da analoge tautomere Umlagerungen unter gleichen Bedingungen in der Classe der Säureamide des Oefteren beobachtet worden sind.

Die Löslichkeit des Thiobenzanilids in Kalilauge beruht voraussichtlich auf der Bildung einer nach der Formel $C_6H_5C:NC_6H_5.SKa$ zusammengesetzten Kaliumverbindung. Niemand wird, weil das Thiobenzamid aus der alkalischen Lösung durch Säuren unverändert wieder abgeschieden werden kann, die Formel $C_6H_5C:NC_6H_5.SH$ als einzig zulässige für diese Verbindung erklären. Weit begründeter erscheint die Annahme, dass die Elemente sich in der durch die allgemeinen Formeln R.C:NR.OH und R.C:NR.SH gegebenen Gruppirung in einem sehr labilen Gleichgewichtszustande befinden, und dass im Ammoniakrest substituirte Amide und Thioamide, wenn sie in diesem Zustande aus stabilen Derivaten abgeschieden werden, entweder sofort in die durch die Formeln, R.CO.NHR, oder R.CS,NHR, repräsentirten stabilen Gleichgewichtszustände zurückkehren oder unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Säuren und substituirte Ammoniake zerfallen.

Lossen hat Benzenyläthoximidoäthyläther[1]), $C_6H_5C:NOC_2H_5.OC_2H_5$, durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 168^0 in Alkohol und die Kaliumverbindung des Benzhydroxamsäureäthyläthers zerlegt und aus der letzteren freien Benzhydroxamsäureäthyläther, $C_6H_5CO.NHOC_2H_5$, abgeschieden; er hat ferner das[2]) durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Benzenyläthoximidoäthyläther erhaltene Chlorhydrat desselben durch Erwärmen auf dem Wasserbade gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5C:NOC_2H_5.OC_2H_5, HCl = C_6H_5.CO.NH.OC_2H_5 + C_2H_5Cl$$

in Benzhydroxamsäureäthyläther und Chloräthyl gespalten.

Nach meiner Ansicht finden bei diesen Bildungsweisen des Benzhydroxamsäureäthyläthers ebenfalls tautomere Umlagerungen statt, sie sind deshalb nicht anders als die von mir im Vorstehenden erörterten Bildungsweisen der nämlichen Verbindung zu beurtheilen; beweiskräftige Rückschlüsse auf die Atomgruppirung im Molekül der Hydroxamsäuren lassen sich daraus nicht ziehen.

Bei der Ausführung der im Vorstehenden beschriebenen, bereits vor mehreren Jahren angestellten Versuche habe ich mich der thatkräftigen Unterstützung des Hrn. Dr. Paul Krüger zu erfreuen gehabt, welchem ich dafür auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 252, 219.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 252, 223.

556. Friedrich Aldringen: Ueber Thiocumarine und Abkömmlinge derselben [1]).

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLX; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Vor mehreren Jahren hat Tiemann [2]) gezeigt, dass bei dem Schmelzen von Cumarin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH.CO\\O\end{matrix}\right.$ mit Schwefelphosphor Thiocumarin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH.CS\\O\end{matrix}\right.$ entsteht und dass dieses unter der Einwirkung von Hydroxylamin in Cumaroxim

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH.C:N.OH\\O\end{matrix}\right.$$

und von Phenylhydrazin in eine Verbindung von der Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH.C:N_2HC_6H_5\\O\end{matrix}\right.$$

übergeht. Das Cumaroxim und das Phenylhydrazinderivat des Cumarins bilden sich nicht bei der directen Einwirkung von Hydroxylamin bezw. Phenylhydrazin auf Cumarin.

Das Cumarin ist ein δ-Lacton. Hr. Prof. Tiemann hat mich veranlasst, zu prüfen, ob die obigen Umsetzungen auch bei Verbindungen verwandter Constitution eintreten. Bislang ist es nicht gelungen, den Sauerstoff in der Carbonylgruppe von γ-Lactonen durch Schmelzen mit Schwefelphosphor gegen Schwefel auszutauschen; alle δ-Lactone aber, welche als directe Derivate des Cumarins erscheinen und durch Austausch von Wasserstoff im Benzolkern oder dem sauerstoffhaltigen Seitenring des Cumarins durch andere Atome bezw. Atomgruppen entstanden gedacht werden können, geben die obigen für das Cumarin charakteristischen Reactionen.

Ich beschreibe im Folgenden eine Anzahl von Körpern, zu denen ich auf diesem Wege gelangt bin.

Die α-alkylirten Cumarine $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CR-CO\\O\end{matrix}\right.$ habe ich nach den Vorschriften Perkin's durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit den Anhydriden und Natriumsalzen der Homologen der Essigsäure dargestellt.

[1]) Siehe auch F. Aldringen, Inaug.-Diss. Berlin 1889.

[2]) Diese Berichte XIX, 1661.

1. Derivate des bei 90° schmelzenden *α*-Methylcumarins,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=C.CH_3-CO.\\ O\end{matrix}\right.$$

Thio-*α*-methylcumarin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=C.CH_3-CS\\ O\end{matrix}\right.$

wird durch Erhitzen von *α*-Methylcumarin mit Phosphorpentasulfid auf 120° gewonnen. Die Schmelze wird mit Benzol ausgekocht und der Benzolrückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die sich ausscheidenden Krystalle werden durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff von anhaftendem Schwefel befreit.

Das Thio-*α*-methylcumarin bildet gelbe, bei 122° schmelzende Nadeln, ist unzersetzt sublimirbar, unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in *α*-Methylcumarin und Schwefelkalium zerlegt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	68.18	67.97	—
H_8	8	4.55	4.98	—
O	16	9.09	—	—
S	32	18.18	—	18.21
	176	100.00		

α-Methylcumaroxim,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CCH_3-C:NOH\\ O\end{matrix}\right.$$

bildet sich, wenn man die alkoholische Lösung des Thio-*α*-methylcumarins mit Hydroxylamin bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung kocht. Die Entfärbung der gelben Lösung zeigt das Ende der Reaction an.

Das *α*-Methylcumaroxim wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkokol in farblosen, bei 166° schmelzenden Nadeln erhalten, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol und schwer in Wasser.

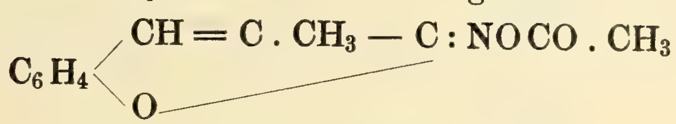
Eisenchlorid ruft in der Lösung des von Tiemann beschriebenen Cumaroxims eine braunrothe Färbung hervor, giebt aber weder mit dem *α*-Methylcumaroxim noch mit den später beschriebenen Homologen desselben eine Farbenreaction. Auf Zusatz von Fehling'scher Lösung zu der Lösung der genannten Oxime tritt weder Verfärbung noch Fällung ein.

Das α-Methylcumaroxim löst sich in Alkalien und Säuren, ist gegen Kalilauge sehr beständig, wird aber durch Kochen mit concentrirter Salzsäure allmählich in α-Methylcumarin und salzsaures Hydroxylamin zerlegt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	68.57	68.12	—
H_9	9	5.13	5.41	—
N	14	8.01	—	8.34
O_2	32	18.29	—	
	175	100.00.		

α-Methylcumaroximessigäther.



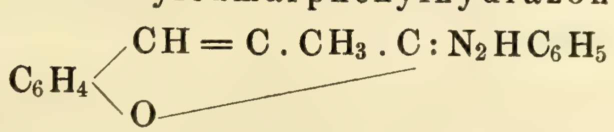
bildet sich bei dem Auflösen von α-Methylcumaroxim in erwärmtem, überschüssigem Acetylchlorid und scheidet sich bei dem Eingiessen der erkalteten Flüssigkeit in Sodalösung als halbflüssige Masse ab, die nach kurzer Zeit vollständig erstarrt.

Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten, löst sich leicht in Alkohol und Aether und kaum in Wasser. Sie schmilzt bei 56°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{12}	144	66.36	66.27	—
H_{11}	11	5.07	5.35	—
N	14	6.45	—	6.78
O_3	48	22.12	—	—
	217	100.00.		

α-Methylcumarphenylhydrazon,



wird durch Erhitzen von Thio-α-methylcumarin mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhalten. Die Zersetzung geht langsam von Statten und die Schwefelwasserstoffentwickelung hört erst nach Wochen vollständig auf.

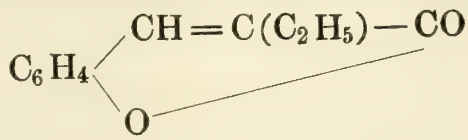
Das α-Methylcumarphenylhydrazon krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 116° schmelzenden Nadeln, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und wird von concentrirter Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe aufgenommen.

Elementaranalyse:

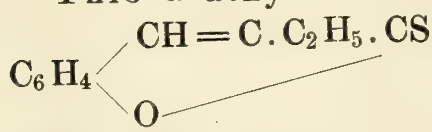
	Theorie		Versuch	
C_{16}	192	76.80	76.63	—
H_{14}	14	5.60	5.52	—
N_2	28	11.20	—	11.14
O	16	6.40	—	—
	250	100.00.		

Die entsprechenden Derivate des α-Aethylcumarins und des α-Isopropylcumarins werden in genau gleicher Weise dargestellt; ich begnüge mich aus diesem Grunde damit, kurz die Eigenschaften der betreffenden Körper anzuführen.

2) Derivate des bei 71° schmelzenden α-Aethylcumarins,



Thio-α-äthylcumarin,

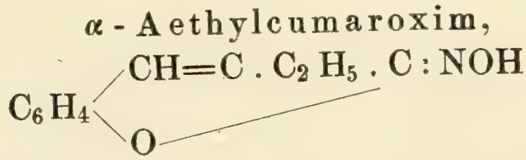


Gelbrothe, bei 93—94° schmelzende, bei höherer Temperatur sublimirende Blättchen, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	69.47	69.65	—
H_{10}	10	5.26	5.29	—
S	32	16.84	—	17.11
O	16	8.42	—	—
	190	100.00.		

α-Aethylcumaroxim,



Lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 157°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger löslich in siedendem Wasser, verhält sich gegen Alkalien und Säuren wie das α-Methylcumaroxim:

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	69.83	69.49	—
H_{11}	11	5.82	6.23	—
N	14	7.42	—	7.26
O_2	32	16.93	—	—
	189	100.00.		

α-Aethylcumaroximessigäther,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH—C\,.\,C_2H_5\,.\,C:NOCO\,.\,CH_3\\O\end{array}\right.$$

Weisse, bei 61° schmelzende Nadeln, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{13}	156	67.53	67.78	—
H_{13}	13	5.63	6.03	—
N	14	6.06	—	6.25
O_3	48	20.78	—	—
	231	1000.00.		

α-Aethylcumarphenylhydrazon,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}C\,.\,C_2H_5\,.\,CO:N_2HC_6H_5\\O\end{array}\right..$$

bildet sich noch langsamer als das Hydrazon des α-Methylcumarins. Gelbe, bei 115° schmelzende Nadeln, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, giebt mit conc. Schwefelsäure eine intensiv grüne Farbenreaction. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{17}	204	77.26	77.04	—
H_{16}	16	6.06	6.11	—
N_2	28	10.62	—	10,62
O	16	6.06	—	—
	264	100.00.		

3. Derivate des bei 54° schmelzenden α-Isopropylcumarins,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH = C\,.\,C_3H_7 — CO\\O\end{array}\right.$$

Thio-α-isopropylcumarin,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH = C\,.\,C_3H_7\,.\,CS\\O\end{array}\right..$$

Rothgelbe, bei 81° schmelzende, bei höherer Temperatur sublimirende Nadeln, löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{12}	144	70.60	70.26	—
H_{12}	12	5.88	5.97	—
S	32	15.68	—	16.03
O	16	7.84	—	—
	204	100.00.		

α-Isopropylcumaroxim,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}C\,.\,C_3H_7\,.\,C:NOH\\O\end{array}\right.$$

Weisse, bei 171° schmelzende Prismen, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, nahezu unlöslich selbst in siedendem Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{12}	144	70.93	71.03	—
H_{13}	13	6.40	6.81	—
N	14	6.90	—	7.00
O_2	32	15.77	—	—
	203	100.00.		

α-Isopropylcumaroximessigäther,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}C\,.\,C_3H_7\,.\,C:NOCOCH_3\\O\end{array}\right.,$$

Weisse, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 85°, löslich in Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{64}	168	68.57	68.64	—
H_{15}	15	6.12	6.58	—
N	14	5.72	—	6.05
O_3	48	19.59	—	—
	245	100.00.		

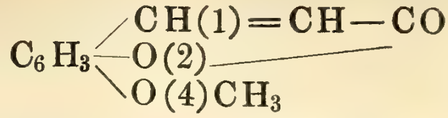
α-Isopropylcumarphenylhydrazon,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}C\,.\,C_3H_7\,.\,C:N_2HC_6H_5\\O\end{array}\right.,$$

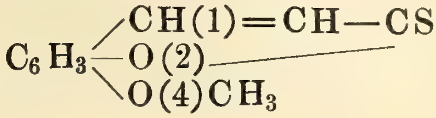
bildet sich ebenfalls sehr langsam unter den früher angegebenen Bedingungen. Gelbe, bei 112° schmelzende Nadeln, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, giebt mit conc. Schwefelsäure eine grüne Farbenreaction.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{18}	216	77.70	77.18	—
H_{18}	18	6.47	7.11	—
N_2	28	5.76	—	10.11
O	16	16.07	—	—
	278	100.00.		

4. Derivate des bei 114⁰ schmelzenden Umbelliferonmethyläthers,  .

Thioumbelliferonmethyläther,

 .

Das Umbelliferon lässt sich durch Schmelzen mit Phosphorpentasulfid nicht glatt in die entsprechende Thioverbindung überführen, aber der Methyläther des Umbelliferons verhält sich gegen das genannte Agens genau wie das Cumarin.

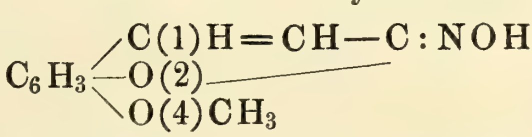
Die erhaltene Thioverbindung bildet gelbe, bei 114⁰ schmelzende Nadeln, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, nahezu unlöslich in Wasser; sie wird am besten aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Siedende Kalilauge spaltet aus Thioumbelliferonmethyläther den Schwefel ab; der aus der alkalischen Flüssigkeit durch Mineralsäuren gefällte Niederschlag ist indessen nicht Umbelliferonmethyläther, sondern wahrscheinlich Umbelliferonmonomethyläthersäure.

Elementaranalyse des Thioumbelliferonmethyläthers:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	62.50	62.39	—
H_8	8	4.17	4.20	—
S	32	16.67	—	16.64
O_2	32	16.67	—	—
	192	100.00		

Umbelliferonmethylätheroxim,

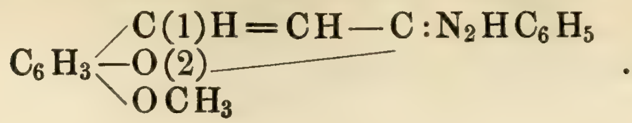
 .

Krystallisirt aus Wasser in langen, verfilzten, bei 138⁰ schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, wird in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid braunroth gefärbt und verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie Cumaroxim.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	62.83	62.58	—
H_9	9	4.71	5.03	—
N	14	7.33	—	7.32
O_3	48	25.13	—	—
	191	100.00		

Umbelliferonmethylätherphenylhydrazon,



Bildet sich bei vierzehntägigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von Thioumbelliferonmethyläther und Phenylhydrazin. Erst in der angegebenen Zeit kommt die Schwefelwasserstoffentwickelung vollständig zu Ende. Das gebildete Phenylhydrazon krystallisirt aus Alkohol in dicken, gelben, bei 115° schmelzenden Nadeln, löst sich in Alkohol, Aether und Benzol und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine blaugrüne Farbenreaction.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{16}	192	72.18	72.13	—
H_{14}	14	5.26	5.63	—
N_2	28	10.53	—	10.33
O_2	32	12.03	—	—
	266	100.00		

557. E. Seelig: Ueber Glycerinderivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCCCLXI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Kocht man 400 g Glycerin, wie es von Kahlbaum mit dem specifischen Gewicht 1.25, also 95 procentig bezogen werden kann, 8½ Stunden lang mit 1000 g Eisessig am Rückflusskühler, destillirt hierauf bis zu 116° (Temperatur des siedenden Eisessigs, welche übrigens bei gegebener Anregung zum Sieden in Form einer eingesenkten Kapillare bei 115° liegt) ab, ersetzt das erhaltene Destillat (ca. 270 g) durch ein gleiches Gewicht frischen Eisessig und kocht weitere 17 Stunden am Rückflusskühler, so erhält man nach dem Abdestilliren der Essigsäure durch Rectificiren im Vacuum ein unter 40 mm Druck in der Hauptsache zwischen 172—174° übergehendes Product von beistehender procentischer Zusammensetzung:

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Product	47.84	6.83 pCt.
Glycerindiacetat verlangt	47.73	6.82 »
Glycerintriacetat . . .	49.55	6.42 »

Wurde unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen das anfängliche Kochen auf 8 Stunden (statt $8^1/_2$), das nachherige auf 15 Stunden (statt 17) beschränkt, so ergab sich

ein Kohlenstoffgehalt von 47.66 pCt.
» Wasserstoffgehalt von 6.82 »

Für gewöhnlich wurde das Diacetat aber nicht rectificirt, sondern nur durch Erhitzen unter 40 mm Druck bis zu erreichtem Siedepunkt von der Essigsäure befreit und ohne Weiteres dann als reines Diacetat in Arbeit genommen. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

Die vollständige Ueberführung des Diacetats in Triacetat gelingt nicht durch einfaches Kochen mit Eisessig, gelingt auch nicht durch Kochen mit Acetanhydrid, wohl aber durch Kochen mit Acetanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat.

Dabei wurden 60 g gröblich pulverisirtes Natriumacetat in 150 g Acetanhydrid eingetragen. Nachdem durch Umschütteln und Umrühren gleichförmige Durchfeuchtung und Beimischung des Natriumacetats (das sich gern zu Klumpen zusammenballt, welche die spätere Auflösung erschweren) erzielt war, wurde mit 200 g Glycerindiacetat versetzt und 16 Stunden mittelst Oelbad am Rückflusskühler gekocht. Unter Verwendung einer dem $1^1/_2$ fachen Volum des Reactionsgemisches entsprechenden Menge Aether und eines ebensolchen Volums an Wasser wurde nach dem Erkalten gleichzeitig mit Wasser und Aether behandelt, bis völlige Auflösung eingetreten war. Nach kräftigem Durchschütteln der beiden Lösungen miteinander und eingetretener Scheidung wurde die ätherische das Triacetat enthaltende Lösung durch ein Faltenfilter filtrirt und ohne Weiteres rectificirt.

Unter einem Druck von 40 mm geht das Triacetat fast einheitlich bei 171° über.

Dasselbe besass

einen Kohlenstoffgehalt von 49.31 pCt. (statt 49.55),
» Wasserstoffgehalt » 6.46 » (statt 6.42).

Der etwas zu geringe Kohlenstoffgehalt dürfte andeuten, dass noch etwas Diacetat vorhanden, also die geringst mögliche Menge an Acetanhydrid und Natriumacetat in Anwendung gebracht war. Es dürfte sich also empfehlen, in Betreff der erwähnten Zeit und Mischungsverhältnisse (Natriumacetat und Acetanhydrid) eher zuzulegen, als abzubrechen.

Die Ausbeute entsprach reichlich der Menge des angewandten Diacetats.

Es ist dieses Glycerintriacetat das einfachste der bisher bekannten Fette, wenigstens ist Glycerintriformiat meines Wissens noch nicht dargestellt.

Es siedet

unter einem Druck von 40 mm bei 171⁰,

» » » » 760 mm » 258—259⁰.

Sein spec. Gew. ist 1.155. In Wasser ist es schwerlöslich, und ertheilt demselben beim Aufkochen keine saure Reaction, ist also im Gegensatz zu Glycoldiacetat sehr beständig. Mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol ist es mischbar, fast unlöslich in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff.

Das etwas dickflüssigere Glycerindiactat dagegen siedet unter einem Druck

von 40 mm bei 172—174⁰,

» 760 mm » 259—261⁰.

Sein spec. Gew. ist 1.178. Mit Wasser, Aether, Chloroform, Benzol ist es mischbar, fast unlöslich in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Eigenthümlicher Weise trat bei starker Verdünnung der Benzollösung eine Trübung auf. Auch war ein aus gewöhnlichem (nicht von Kahlbaum bezogenem) Glycerin durch etwas längeres Kochen dargestelltes Diacetat mit 48.09 pCt. Kohlenstoff und 6.82 pCt. Wasserstoff nur mit beschränkten Mengen Wasser mischbar. Durch mehr Wasser wurde die Mischung getrübt und erst bei Zusatz noch weiterer Mengen Wasser wieder klar. Aufkochen der wässerigen Lösung hatte keine saure Reaction zur Folge.

Zusatz von Sodalösung zu concentrirter wässeriger Diacetatlösung veranlasste Trübung. Kohlensäureentwickelung war beim Aufkochen mit Sodalösung nicht bemerkbar.

Mit den Resultaten früherer Forscher stehen diese Angaben über Glycerindiacetat und Triacetat nicht in Einklang. Das im Handbuch von Beilstein angeführte, von Schmidt[1]) dargestellte Triacetat vom Siedepunkt 268⁰ kann seiner Darstellungsweise wie seinem specifischen Gewicht (1.174) nach nichts Anderes gewesen sein als Diacetat (spec. Gew. 1.178).

Aus einem Gemisch von Diacetat und Triacetat, wie es Schmidt in Händen zu haben glaubte, das eine oder andere zu isoliren, ist überhaupt nicht möglich und auch die Angaben von Böttinger hierüber[2]) werden damit haltlos.

Chlorproducte.

Um über die Einheitlichkeit oder Nichteinheitlichkeit des Glycerindiacetats Aufschluss zu erhalten, wurde die Eisessiglösung desselben reichlich mit der theoretisch erforderlichen Menge Chlorwasserstoff gesättigt und 2 Stunden auf 100⁰ erhitzt. Dabei konnte ein

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 200, 100.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 263, 359.

unter 40 mm Druck bei 137—144° einheitlich (Vor- und Nachlauf gleich) übergehendes Monochlorproduct und ein offenbar aus zwei verschiedenen Isomeren bestehendes und unter 40 mm Druck sich auf die Fractionen 101—107°, 107—113° ziemlich gleich vertheilendes Dichlorproduct isolirt werden. Nebenbei war auch noch ziemlich viel unverändertes Diacetat vorhanden und waren merkliche Mengen niedriger siedende Producte (Dichlorhydrin, Trichlorpropan!!??) gebildet.

	Das Monochlorproduct enthält	Monochlordiacetat verlangt	Monochlormonacetat
Cl	20.80	18.25	23.21 pCt.
C	41.10	43.19	39.34 »
H	5.88	5.66	5.90 »

Es lag also voraussichtlich ein durch Monochlormonacetat verunreinigtes Monochlordiacetat vor und auch bei überschüssigem Vorhandensein von Glycerindiacetat ist es unvermeidlich, dass einestheils Acetyl abgespalten, anderntheils Dichlorproduct gebildet wird. Letzteres hatte für die niedriger siedende Fraction (101—107°) einen höheren Chlorgehalt (45.45 pCt.) ergeben, als für die höher siedende Fraction (107—113°) und selbst der Chlorgehalt der letzteren (42.42 pCt.) war noch merklich höher, als Dichloracetat verlangt (41.52), was auf schwer entfernbare Verunreinigungen durch Dichlorhydrin zurückgeführt wurde.

Ganz dasselbe Resultat ergab sich, als durch siedendes Diacetat am Rückflussrohr längere Zeit ein starker Chlorwasserstoffstrom geleitet wurde. In beiden Fällen war Dichlorproduct annähernd so reichlich gebildet, wie Monochlorproduct. Es wurden aber aus 200 g Diacetat nur ca. 30 g Monochlorproduct erhalten. Da siedendes Glycerintriacetat sich gegen trocknen Chlorwasserstoff verhältnissmässig sehr widerstandsfähig erwiesen hatte (siehe Unten) so wurden diese Misserfolge zunächst mit der in obigen Fällen immer in Betracht kommenden Anwesenheit von Feuchtigkeit in Verbindung gebracht.

130 g Acetanhydrid (statt 108 g) unter Kühlung mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt, sodann mit 190° g Diacetat vermischt und wieder mit Chlorwasserstoff gesättigt [wobei im Ganzen 70 g Chlorwasserstoff (statt 40) aufgenommen wurden] und nunmehr 30—40 Stunden auf 110° erhitzt, lieferten aber ebenfalls nur 45—50 g eines nach 8 maligem Rectificiren unter 40 mm Druck zwischen 142—149° übergehenden Monochlordiacetats. Chlorgehalt 17.94 pCt. statt 18.25 pCt. Siedepunkt unter 760 mm Druck 230—240°.

Nebenbei waren ziemlich viel Glycerintriacetat, auch ein unter 40 mm Druck einheitlich bei 108—112° unter 760 mm Druck bei 189—199° übergehendes Dichloracetat und ferner niedriger siedende Producte gebildet.

Es scheint dieses Monochlordiacetat also ausschliesslich aus zunächst entstehendem Glycerintriacetat hervorgegangen zu sein. Directe vergleichende Versuche mit Glycerindiacetat und Glycerintriacetat unter Anwendung von Acetanhydrid-Chlorwasserstofflösung ergaben zwar etwas zweifelhafte Resultate. Doch wurde durch 70stündiges Einleiten von Chlorwasserstoff in siedendes Glycerintriacetat ein Monochlordiacetat mit ganz demselben Siedepunkt (142—149°) und ganz demselben specifischen Gewicht (1.204) erhalten. Selbst hierbei war aber die überwiegende Menge Triacetat unverändert geblieben.

15 stündiges Erhitzen des aus Glycerindiacetat mit essigsaurer Chlorwasserstofflösung erhaltenen Monochlorproductes vom Siedepunkt 137—144° mit überschüssigem Acetanhydrid auf 180—190° (geeigneter wäre wahrscheinlich eine Temperatur von 170°), wobei geringe Chlorwasserstoffabspaltung bemerkbar war, hatte ein nach 3maligem Rectificiren unter 40 mm Druck bei 141—148° (143°) übergehendes Mochlordiacetat mit 18.12 pCt. Chlor (statt 18.25 pCt.), Erhitzen eines direct aus wasserfreiem Glycerin mit Chlorwasserstoff bei 125° dargestellten durch 3maliges Retificiren im Vacuum gereinigten α-Chlorhydrins mit überschüssigem Acetanhydrid hatte ein nach 3maligem Fractioniren bei 142—149° (144°) übergehendes Monochlordiacetat mit 17.72 pCt. Chlor ergeben. Aus einem gleichzeitig mit dem α-Chlorhydrin erhaltenen ebenfalls durch 3maliges Rectificiren im Vacuum gereinigten Dichlorhydrin dagegen konnten nach gleicher Behandlung mit Acetanhydrid (Chlorwasserstoffabspaltung war nicht zu constatiren) zwei nach 3maligen Fractioniren unter 40 mm Druck bei 108—112°, 112—116° (letztere Fraction — etwas beträchtlicher als erstere — enthielt 40.40 pCt. Chlor statt 41.52 pCt.) übergehende Dichloracetate abgeleitet werden. Die niederen Chlorgehalte der aus α-Chlorhydrin und Dichlorhydrin erhaltenen Acetate wurden damit in Verbindung gebracht, dass 3maliges Fractioniren zur Reinigung von α-Chlorhydrin und Dichlorhydrin trotz des äusserst einheitlichen Eindrucks, den namentlich der Siedepunkt des ersteren (unter 40mm Druck 144°) machte, wahrscheinlich nicht ausreicht, dass ferner für die Reinigung durch Rectificirung kleinere Substanzmengen an sich unvortheilhaft sind.

Das aus Glycerintriacetat sich ableitende Dichloracetat vom Siedepunkt 108—112° (40 mm Druck) dürfte, da es bei seiner Ableitung aus Dichlorhydrin noch von einem höher siedenden Isomeren begleitet ist und die symmetrische Stellung der beiden Chloratome den niedrigeren Siedepunkt bedingt[1]) als symmetrisches Dichloracetat zu bezeichnen sein.

---

[1]) Pornoé, diese Berichte XXIV, 2677.

Da ferner mittelst essigsaurer Chlorwasserstofflösung aus Glycerindiacetat ein einheitliches (offenbar mit dem unter völligem Ausschluss von Wasser aus Glycerindiacetat bez. Triacetat erhältlichen identisches) Monochlorproduct und zwei verschiedene Dichlorproducte (deren zu niedrige Siedepunkte mit schwer entfernbaren Verunreinigungen zu erklären sind) abgeleitet werden konnten, da ausserdem nur bei endständiger Stellung der Hydroxylgruppe gleichzeitige Bildung zweier Dichloracetate aus Glycerindiacetat möglich ist, so ist einestheils die Einheitlichkeit des Glycerindiacetats, anderntheils die Constitution desselben als eines α-Hydrins mit endständiger Hydroxylgruppe sehr wahrscheinlich gemacht.

Oxydationsproducte.

Die Wahrscheinlichkeit, dass das Glycerindiacetat ein einheitliches α-Hydrin ist, regte auch zu Versuchen an, dasselbe zu Aldehyd zu oxydiren. Doch ist es bisher noch nicht gelungen, ein ganz reines Product zu erhalten. Der Aldehyd geht offenbar sehr leicht in Säure über, erfährt auch leicht Abspaltung von Acetyl.

Dagegen konnte als weitergehendes Oxydationsproduct Mesoxalsäure konstatirt werden.

25 g Glycerindiacetat gelöst in 300 g roher concentrirter Salpetersäure längere Zeit (im Sommer nicht mehr als 60 Stunden im Winter bis zu 90 Stunden und darüber) bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen (wobei zu starker Erwärmung während der ersten 24 Stunden durch Einsetzen in ein Wasserbad vorgebeugt wurde) sodann mit gleichem Volum Wasser verdünnt, hierauf in 300 g 33 proc. Natronlauge nachdem dieselbe zuvor Verdünnung mit ihrem doppelten Volum Wasser erfahren hatte, allmählich unter Umschwenken eingetragen und nunmehr (die Flüssigkeit reagirte noch stark sauer) mit 300 g einer in 1000 g 260 g Bleizucker enthaltenden Bleizuckerlösung versetzt, gaben 28 g Niederschlag, aus welchem bis zu 27 pCt. der Theorie an Mesoxalsäurehydrazon (bezogen auf die aus 25 g Glycerinacetat theoretisch zu erwartende Menge) isolirt werden konnten. Der Schmelzpunkt des Hydrazons lag bei 161°. Der Stickstoffgehalt entsprach 13.53 pCt. (statt 13.46 pCt.).

Die Ausbeute an Bleiniederschlag liess sich durch Steigerung der Salpetersäuremenge noch etwas verbessern, aber nicht sehr bedeutend.

Ganz analog dem Glycerindiacetat verhielt sich auch das Triacetat gegen Salpetersäure, nur dass die Einwirkung der letzteren zu Anfang eine gemässigtere war.

558. P. T. Cleve: Ueber $\alpha_1 \beta_1$-Amidonaphtalinsulfonsäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 4. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach einem den HHrn. Landshoff und Meyer patentirten Verfahren[1]) bilden sich die Alkalisalze einer neuen Amidonaphtalinsulfonsäure, wenn man die Salze der Naphthionsäure bis 200° oder 250° erhitzt. Das Rohmaterial wurde von der Fabrik Grünau bezogen und war ein grauliches Pulver von unreinem Natriumsalz. Das Natriumsalz wurde durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten. Die Säure dieses Salzes enthält die Amidogruppe in α-Stellung, weil sie, wie die Patentbesitzer angeben, α-Naphtylamin giebt. Die Sulfongruppe nimmt die benachbarte β-Stellung ein, weil die Säure zu Dichlornaphtalin transformirt, das bei 34° schmelzende und in rhombischen Tafeln krystallisirende 1:2-Dichlornaphtalin giebt.

Die Säure, $C_{10}H_6NH_2SO_3H$, bildet glänzende, wasserfreie Nadeln in einer Länge von mehreren Millimetern. Bei langsamem Krystallisiren wurden kleine, messbare Krystalle erhalten, welche nach Herrn C. Morton rhombisch krystallisiren.

$$a : b : c = 0.79401 : 1 : 0.36429$$

Combination: ∞ P; ∞ P̄ ∞; P.

Die Säure ist leichter löslich als ihre Isomeren. Sie erfordert zur Lösung etwa 34 Theile kochendes und 225 Theile kaltes Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	54.07	53.81 pCt.
H	4.41	4.04 »
N	6.36	6.28 »
S	14.54	14.35 »

Es scheint, als ob die Säure auch wasserhaltig krystallisiren kann. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirten einmal dünne, mehrere Centimeter lange Nadeln, die ½ Mol. Wasser enthielten.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3K$. Dünne, platte Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

	Gefunden	Berechnet
K	14.87	14.93 pCt.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3Na$, kleine, glänzende Schuppen, die sich in etwa 10 Theilen kochendem und 60 Theilen kaltem Wasser lösen.

	Gefunden	Berechnet
Na	9.31	9.39 pCt.

[1]) Diese Berichte XXIV, 682. D. R. P. 56563.

Das Ammoniumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3NH_4$. Leichtlösliche, dünne Krystallschuppen.

	Gefunden	Berechnet
N	11.93	11.66 pCt.

Das Silbersalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3Ag$. Weisses, schwerlöslicher, krystallinischer Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	32.35	32.67 pCt.

Das Magnesiumsalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Mg + 8H_2O$. Leicht lösliche, glimmerähnliche Tafeln.

	Gefunden		Berechnet
Mg	3.73	3.90	3.92 pCt.
H_2O	23.33	23.33	23.53 »

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)Ca$, ist schwer löslich und bildet dünne, talkähnliche Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Ca	8.25	8.26 pCt.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ba + H_2O$. Schwerlösliche, dünne Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Ba	22.73	22.87 pCt.
H_2O	3.18	3.00 »

Das Bleisalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Pb + H_2O)$. Schwerlösliche, glimmerähnliche Schuppen.

	Gefunden		Berechnet
Pb	30.51	30.58	30.94 pCt.
H_2O	2.62	2.67	2.69 »

Das Zinksalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Zn + 5H_2O$. Leicht lösliche, dünne Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Zn	10.99	10.85 pCt.
H_2O	14.83	15.02 »

Das Mangansalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Mn + H_2O$. Sehr kleine, ziemlich leicht lösliche, quadratische Tafeln.

	Gefunden	Berechnet
Mn	10.42	10.46 pCt.
H_2O	3.28	3.49 »

1:2-Acetylamidosulfonsäure, $C_{10}H_6(NHCOCH_3)SO_3H + H_2O$.

Erhitzt man die Säure mit Acetanhydrid, so bekommt man ein gelbliches Krystallpulver, welches sich in Wasser sehr leicht löst. Die Lösung setzt bei freiwilligem Abdampfen kleine, glänzende Nadeln

ab, welche bei 150° 1 Molekül Wasser verlieren. (Gefunden 6.63, Berechnet 6.36 pCt.) Die wasserfreie Verbindung gab

	Gefunden	Berechnet
C	54.27	54.34 pCt.
H	5.57	4.15 »
S	12.32	12.08 »

1 : 2-Diazosulfonsäure, $C_{10}H_6N_2SO_3$.

Vermischt man eine eisgekühlte Lösung von 4 Theilen Natriumsalz und 1 Theil Kaliumnitrit in 100 Theilen Wasser geschwind mit einer gekühlten Mischung von 5 Theilen Salzsäure und 30 Theilen Wasser, so erhält man sogleich die Verbindung als ein grünliches, krystallinisches Pulver

	Gefunden	Berechnet
N	11.34	11.97 pCt.

1 : 2-Hydrazinsulfonsäure, $C_{10}H_6 . N_2H_3 . SO_3H$.

Die Diazosäure mit einer Lösung berechneter Mengen von Zinnchlorür in Salzsäure übergossen, verwandelt sich bald in ein weisses, seideglänzendes Pulver der Hydrazinsulfonsäure. Die Säure wird in Ammoniak gelöst und die Lösung heiss mit Salzsäure gefällt. Die Säure scheidet sich sogleich als glimmerähnliche Blättchen ab.

	Gefunden	Berechnet
C	50.37	50.42 pCt.
H	4.50	4.20 »
N	11.54	11.76 »
S	13.41	13.44 »

Die Salze der Säure sind leichter löslich als die Salze der Amidosäure. Das Natriumsalz bildet kleine, schlecht ausgebildete, leicht lösliche Krystalle. Das Baryumsalz bildet kleine kugelförmige Aggregate.

1 : 2-Chlorsulfonsäure, $C_{10}H_6ClSO_3H$.

Wenn man die Diazosäure in eine kochende Lösung von Kupferchlorür in conc. Salzsäure einträgt, erhält man nach beendigter Reaction beim Erkalten der Lösung dünne, glimmerähnliche Schuppen. Die Säure scheidet sich sehr vollständig und fast rein aus. Die abgesaugte Säure löst sich leicht in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in silberglänzenden Blättern aus.

Das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, krystallisirt aus Benzol in glänzenden Nadeln, die bei 80° schmelzen und in Aether, Benzol und Eisessig sehr löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
Cl	27.28	27.17 pCt.
S	12.21	12.27 »

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3K$. Dünne, in kaltem Wasser schwer lösliche Blätter.

	Gefunden	Berechnet
K	13.81	13.94 pCt.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3Na + 4H_2O$, ist dem Kaliumsalz ähnlich.

	Gefunden	Berechnet
Na	6.79	6.83 pCt.
H_2O	21.50	21.40 »

Das Silbersalz ist wasserfrei und bildet kleine, diamantglänzende Krystalle, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ca + H_2O$. Kleine, fettglänzende Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Ca	7.39	7.39 pCt.
H_2O	3.33	3.40 »

Das Baryumsalz ist sehr schwer löslich und bildet dünne, kleine Schuppen.

Der Aethyläther, $C_{10}H_6ClSO_3 . C_2H_5$, aus dem Silbersalz mit Aethyljodid dargestellt, bildet feine, farblose Krystallnadeln, leicht löslich in kochendem Alkohol. Schmp. 104°.

	Gefunden	Berechnet
C	53.43	53.25 pCt.
H	4.26	4.07 »

Das Amid, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$. Bei der Behandlung des Chlorids mit Ammoniak erhält man ein weisses, krystallinisches Pulver, das in Alkohol sehr schwer löslich ist. Es schmilzt noch nicht bei 250°.

	Gefunden	Berechnet
N	6.10	5.80 pCt.

1:2-Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$.

Das Kaliumsalz der Chlorsulfonsäure wurde mit überschüssigem Phosphorpentachlorid erhitzt und destillirt. Das mit Wasser behandelte Destillat wurde durch Destilliren im Dampfstrom gereinigt und aus Alkohol krystallisirt. Das Dichlornaphtalin krystallisirte in grossen, rhombischen Tafeln, die bei 34° schmolzen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	36.16	35.84 pCt.

1 : 2-Naphtolsulfonsäure, $C_{10}H_6 . OH . SO_3H$.

Wenn man die Diazosäure in kochende verdünnte Schwefelsäure einträgt, so erhält man eine blaue Lösung, welche mit Baryt neutralisirt wurde. Die gelbliche Lösung setzte beim Erkalten ein schwerlösliches wahrscheinlich basisches Salz ab. Es wurde in Wasser gelöst und Schwefelsäure bis zur Veränderung der Farbe in Blau zugesetzt. Es fiel dadurch schwefelsaurer Baryt und viel blauer Farbstoff aus. Die Lösung setzte beim Eindampfen das neutrale Baryumsalz, welches sehr dunkel gefärbt war, ab. Es wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die Lösung mit Bleicarbonat neutralisirt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die mit Bleicarbonat neutralisirte Lösung setzte nun beim Eindampfen das Bleisalz in schwerlöslichen, fettähnlichen Schuppen ab. Zersetzt man das Bleisalz mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, so bekommt man beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung fast farblose, kleine, glänzende, rhombische Tafeln, welche wasserfrei sind und bei 250° noch nicht schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in kochendem Wasser, etwas schwer löslich in kaltem Wasser.

	Gefunden	Berechnet
S	14.56	14.28 pCt.

Die Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung, die bald in schmutzigroth übergeht. Mit Diazonaphthionsäure erhält man einen fuchsinrothen Farbstoff, der beim Zusatz von Schwefelsäure korallenroth wird.

Das Natriumsalz bildet leicht lösliche, glimmerähnliche Tafeln.

Das Bleisalz, $(C_{10}H_6OHSO_3)_2Pb + H_2O$, bildet kleine, schwerlösliche Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Pb	30.50	30.85 pCt.
H_2O	2.83	2.68 »

Das Calciumsalz, $C_{10}H_6OHSO_3)_2Ca(+ H_2O?)$, gleicht dem Bleisalz und ist schwerlöslich. Es verlor bei 150° 2.54 pCt. (1 Mol. = 3.57 pCt.) vielleicht hygroskopisches Wasser. Das getrocknete Salz gab:

	Gefunden	Berechnet
Ca	8.01	8.23 pCt.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6OHSO_3)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$, ist schwer löslich und bildet kleine Nadeln, zu harten, halbkugelförmigen Aggregaten dicht vereinigt.

	Gefunden		Berechnet
Ba	22.27	22.27	22.46 pCt.
H_2O	4.32	4.41	4.42 »

Die Oxysäure scheint neu zu sein und ist sicher nicht mit der von Claus und Knyrim[1]) beschriebenen α-Naphtolsulfonsäure identisch. Wahrscheinlich hatten diese Chemiker keine Oxysulfonsäure, sondern einen Schwefelsäure-Naphtoläther unter Händen gehabt.

Die Untersuchung der Derivate der 1 : 2-Amidosulfonsäure wird fortgesetzt.

Upsala, October 1891. Universitätslaboratorium.

---

559. P. T. Cleve: Ueber 1 : 6 : 4-Dichlornaphtalinsulfonsäure.

[Eingegangen am 4. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Das bei 48° schmelzende 1 : 6-Dichlornaphtalin löst sich leicht bei gelindem Erwärmen in einem Gemenge von gleichen Volumen rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure. Die Lösung gesteht bald zu einer breiartigen Masse. Man löst in Wasser und erhält beim Erkalten feine, mikroskopische Krystallnadeln der Säure, welche in verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslich ist. Die Lösung der Säure wird mit Kalkmilch neutralisirt und giebt nach Eindampfen glimmerähnliche, dünne Schuppen des Calciumsalzes. Es bildet sich hauptsächlich nur die 1 : 6 : 4-Säure. Die Mutterlaugen des Calciumsalzes enthielten nur kleine Mengen eines leicht löslichen Salzes, wahrscheinlich einer Disulfonsäure.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_5Cl_2SO_3K + H_2O$. Silberglänzende, platte Nadeln und Tafeln, leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem.

	Gefunden	Berechnet
K	11.61	11.75 pCt.
H_2O	5.29	5.41 »

Das Natriumsalz, $C_{10}H_5Cl_2SO_3Na + 3H_2O$, krystallisirt in dünnen Nadeln, die sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen.

	Gefunden	Berechnet
Na	7.06	7.06 pCt.
H_2O	8.25	8.25 »

Das Ammoniumsalz gleicht dem Kaliumsalz.

Das Silbersalz, $C_{10}H_5Cl_2SO_3Ag + H_2O$. Silberglänzende Schuppen, ziemlich löslich in kochendem, schwer löslich in kaltem Wasser.

[1]) Diese Berichte XVIII, 2924.

	Gefunden	Berechnet
Ag	26.41	26.82 pCt.
H_2O	4.50	4.48 »

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5Cl_2SO_3)_2Ca + 3H_2O$. Dünne, glimmerähnliche Tafeln.

	Gefunden	Berechnet
Ca	6.17	6.20 pCt.
H_2O	7.84	8.37 »

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_5Cl_2SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Dünne, glänzende Tafeln, ziemlich löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser.

	Gefunden		Berechnet
Ba	18.11	17.92	18.43 pCt.
H_2O	6.62	6.61	7.27 »

Das Bleisalz, $(C_{10}H_5Cl_2SO_3)_2Pb + 4H_2O$. Dünne, silberglänzende, platte Nadeln.

	Gefunden		Berechnet
Pb	24.47	—	24.88 pCt.
H_2O	8.06	8.18	8.67 »

Das Kupfersalz, $(C_{10}H_5Cl_2SO_3)_2Cu + 6H_2O$. Blassbläuliche glänzende Tafeln.

	Gefunden		Berechnet
Cu	8.58	8.38	8.74 pCt.
H_2O	14.51	—	14.94 »

Das Zinksalz, $(C_{10}H_5Cl_2SO_3)_2Zn + 5H_2O$. Farblose, platte und dünne Nadeln, ziemlich löslich in heissem Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Zn	8.61	9.20 pCt.
H_2O	12.37	12.73 »

Der Methyläther, $C_{10}H_5Cl_2SO_3CH_3$, wurde durch Behandlung des Silbersalzes mit Methyljodid dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 138^0 schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	45.54	45.39 pCt.
H	3.22	2.75 »
Cl	24.49	24.35 »
S	11.06	11.00 »

Der Aethyläther, $C_{10}H_5Cl_2SO_3C_2H_5$. Farblose, feine Nadeln. Schmelzpunkt 154^0.

	Gefunden	Berechnet
Cl	23.26	23.23 pCt.

Das Chlorid, $C_{10}H_5Cl_2SO_2Cl$, krystallisirt aus Eisessig in Krystallnadeln, die bei 151^0 schmelzen.

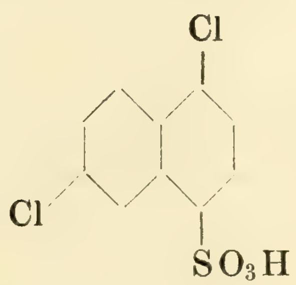
Das Amid, $C_{10}H_5Cl_2SO_2NH_2$, bildet lange, platte, atlasglänzende Nadeln, ziemlich löslich in kochendem, schwer löslich in kaltem Wasser. Schmelzpunkt 217°.

	Gefunden	Berechnet
N	5.65	5.08 pCt.

1:4:6-Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$. Durch Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem Phosphorpentachlorid erhält man ein Trichlornaphtalin, welches in farblosen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt ist 56° nach schneller, aber 65° nach langsamer Abkühlung.

	Gefunden	Berechnet
Cl	46.20	45.93 pCt.

Dieses Trichlornaphtalin ist zweifellos 1:4:6-Trichlornaphtalin und somit die Sulfonsäure:



Upsala, Universitätslaboratorium, October 1891.

---

560. A. Hantzsch: Zur Nomenclatur stereoisomerer Stickstoffverbindungen und stickstoffhaltiger Ringe.

(Eingegangen am 4. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In dem Maasse, als sich die Zahl der stereoisomeren Stickstoffverbindungen, vor allem der Oxime, vermehrt hat, und nicht mehr auf die einfachen Aldoxime und Ketoxime beschränkt ist, sondern auch Carbonsäuren und verschiedene Gruppen der Fettkörper umfasst, wächst auch das Bedürfniss nach einer einheitlichen und vor allem rationellen Nomenclatur. Die bisherige, von V. Meyer bezw. Beckmann bei den Benziloximen, bezw. Benzaldoximen, eingeführte Unterscheidung in α- und β-Derivate musste nothwendiger Weise rein empirisch sein und so lange beibehalten werden, als die Natur und Configuration dieser Stereoisomeren noch nicht festgestellt war. Auch ich habe mich bisher dieser Bezeichnungsart angeschlossen,

wenn auch nur, um die einmal von den Entdeckern eingeführten Namen nicht ohne dringenden Grund zu verändern. Indess geräth man mit dieser Nomenclatur alsbald in solche Collisionen und Widersprüche, dass sie nothwendig durch eine andere ersetzt werden muss. Die Buchstaben α und β, bezw. γ, durch welche die stereoisomeren Oxime des Benzaldehyds bzw. Benzils und im Anschluss daran auch von mir selbst die der asymmetrischen Ketone unterschieden wurden, sind nicht nur auf keine Weise mit irgend welchen Vorstellungen über die Configuration dieser Verbindungen zu vereinigen, sondern sie sind bekanntlich auch bereits für einen ganz anderen Zweck allgemein eingeführt, nämlich zur Unterscheidung von stellungsisomeren Fettkörpern, bezw. von Substitutionsproducten der Fettsäuren. Welche Verwirrung hierdurch z. B. bei der Unterscheidung der structur- und eventuell stereoisomeren Oximidopropionsäuren eintritt, darauf braucht nicht erst eingegangen zu werden.

Ich sehe mich daher in der Lage, die bisherige Bezeichnungsweise ganz zu verlassen und durch eine rationelle zu ersetzen, welche zugleich eine gewisse Vorstellung über die räumliche Lagerung der Atome in den betreffenden Verbindungen erweckt.

Da die stereoisomeren Stickstoffverbindungen mit der Gruppe (C = N) in mehrfacher Hinsicht den stereoisomeren Kohlenstoffverbindungen mit der Gruppe (C = C) zu vergleichen sind, so könnte man unter Festsetzung bestimmter Regeln auch die bei diesen benutzte Nomenclatur für jene verwenden. Zwar sind die Bezeichnungen »fumaroid« und »maleïnoid« zu beschränkt, weil sie eben nur für gewisse Carbonsäuren gelten; aber die durch v. Baeyer eingeführten Präfixe »trans« und »cis« könnten in ganz ähnlichem Sinne auch hier benutzt werden. Trotzdem erscheint es mir zweckmässiger, die beiden verwandten Arten von Stereoisomerie doch lieber durch besondere Präfixe von einander zu unterscheiden, da dieselben ja auch an ein und derselben Substanz auftreten und alsdann zu Verwechselung Anlass geben könnten.

Ich führe deshalb statt der lateinischen Präpositionen »cis« und »trans« zur Unterscheidung der stereoisomeren Kohlenstickstoffverbindungen die griechischen Verhältnisswörter »Syn« und »Anti« und für gewisse complicirtere Fälle auch »Amphi« ein, welches v. Baeyer's »cis-trans« entspricht. Diese Namen dürften auch deshalb vorzuziehen sein, weil sie nicht wie »cis« und »trans« die Stellung der betr. Gruppen gewissermaassen subjectiv, dem Beschauer gegenüber, bezeichnen, sondern weil sie die relative räumliche Lage objectiv, gegenseitig, veranschaulichen. Für die Bezeichnung der Configurationen

$$\begin{array}{l} X-C-Y \\ \quad\;\; \| \\ Z-N \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{l} X-C-Y \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N-Z \end{array}$$

sind folgende, eigentlich selbstverständlichen Grundsätze befolgt worden: erstens beziehen sich die Präfixe Syn und Anti auf die räumliche Nähe bez. Entfernung desjenigen der beiden Radicale X bez. Y von dem am Stickstoff gebundenen Radicale Z, welches unmittelbar nach dem betr. Präfix genannt wird; und zweitens wird für den bisweilen vorkommenden Fall, dass nur das eine der beiden Radicale X oder Y mit dem Z intramolecular zu reagiren vermag, das andere aber nicht, die Bezeichnung so gewählt, dass das betr. Stereoisomere mit Nachbarstellung dieser intramolecular reagirenden Radicale zu einer »Syn«-verbindung, das entgegengesetzte Isomere also zu einer »Anti«-verbindung wird. Die folgenden Beispiele werden dies sofort klar machen.

Die Nomenclatur der stereoisomeren Aldoxime werde sogleich an den wichtigsten Repräsentanten, den Benzaldoximen, erläutert. Hier hätte man für die beiden Stereoisomeren

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-C-H & & C_6H_5-C-H \\ \| & \text{und} & \| \\ HO-N & & N-OH \end{array}$$

(bisher sogen. α-Benzaldoxim) (bisher sogen. β-Benzaldoxim)

von vornherein die Wahl zwischen den an sich gleichberechtigten Namen:

Synbenzaldoxim und Antibenzaldoxim
oder
Benzantialdoxim und Benzsynaldoxim

Von diesen wird jedoch nach dem zweiten obigen Grundsatz die zweite Bezeichnungsweise deshalb vorgezogen, weil bekanntlich nur im sogen. β-Benzaldoxim das Aldehydwasserstoffatom zusammen mit dem Oximhydroxyl als Wasser austritt (unter Bildung von Benzonitril und weil man dies durch den Namen »Benzsynaldoxim«, nicht aber durch den Namen »Antibenzaldoxim« anzudeuten vermag. Es werden danach also allgemein die Nitril bildenden, bisherigen sogen. β-Aldoxime wegen der räumlichen Nachbarschaft des Aldehydwasserstoffs und des Oximhydroxyls als Synaldoxime bezeichnet. In der Fettreihe kennt man also nur die Alkylsynaldoxime; die stereoisomeren Alkylantialdoxime fehlen hier.

z. B.

$$\begin{array}{cc} CH_3-C-H & \left[\begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ HO-N \\ \text{Methylantialdoxim} \end{array}\right] \\ \| & \\ N-OH & \\ \text{Methylsynaldoxim} & \end{array}$$

Dieselbe Nomenclatur lässt sich ohne Schwierigkeit für die stereoisomeren Ketoxime benutzen. Ohne dass weitere Ausführungen nothwendig wären, hat man z. B. für die beiden Stereoisomeren p-Chlorbenzophenonoxim:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-C-C_6H_4Cl & & C_6H_5-C-C_6H_4Cl \\ \| & \text{und} & \| \\ N-OH & & HO-N \end{array}$$

Syn-p-Chlorbenzophenonoxim Anti-p-Chlorbenzophenonoxim

für die beiden Oxime des Tolylphenylketons

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-\overset{\displaystyle\|}{\underset{}{C}}-C_6H_4CH_3 & & C_6H_5-C-C_6H_4CH_3 \\ \| & \text{und} & \| \\ N-OH & & HO-N \end{array}$$

Syn-Tolylphenylketoxim — Anti-Tolylphenylketoxim

wobei man natürlich hier mit gleichem Rechte das erstere auch als Antiphenyltolylketoxim, das letztere auch als Synphenyltolylketoxim bezeichnen könnte.

Dagegen wird man die nur in einer einzigen Configuration existenzfähigen Ketoxime vom Typus des Acetophenonoxims zweckmässig mit demjenigen Namen belegen, welcher die Nachbarschaft der bei der Beckmann'schen Umlagerung mit einander reagirenden Radicale ausdrückt; man wird also das Acetophenonoxim rationell bezeichnen als

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-CH_3 \\ \| \\ HO-N \end{array}$$

Syn-Phenylmethylketoxim

Aehnliches wird man bei der Nomenclatur der in letzter Zeit in ziemlicher Anzahl aufgefundenen stereoisomeren Oximidocarbonsäuren berücksichtigen. Wie das Oximhydroxyl bei den Synaldoximen mit dem Aldehydwasserstoff in Nachbarstellung reagirt, so reagirt es häufig, wenn auch je nach der Natur der betr. Ketoximcarbonsäuren in verschiedenem Sinne, mit dem in Nachbarstellung befindlichen Carboxyl. Die Säuren mit Nachbarstellung dieser beiden Radicale waren also Synoximcarbonsäuren zu nennen. Man hätte demnach z. B.

$$\begin{array}{ccc} CH_3-C-COOH & & CH_3-C-COOH \\ \| & \text{und} & \| \\ N-OH & & HO-N \end{array}$$

Synoximidopropionsäure (einzig bekannt) — Antioximidopropionsäure (nicht existirend)

Noch zweckmässiger berücksichtigt und verallgemeinert man aber zugleich den Vorschlag Wallach's [1]), alle derartigen Säuren, gleichwie die Ketoxime selbst, nach den beiden mit der Gruppe (CNOH) verbundenen Radicalen zu bezeichnen. Alsdann wird die »α-Oximidopropionsäure« zur Methylketoximcarbonsäure und die obigen denkbaren beiden Raumisomeren zu

$$\begin{array}{ccc} CH_3-C-COOH & & CH_3-C-COOH \\ \| & \text{und} & \| \\ N-OH & & HO-N \end{array}$$

Methylsynketoximcarbonsäure — Methylantiketoximcarbonsäure

[1]) Ann. Chem. 248, 160.

die beiden wirklich bekannten Oxime der Phenylglyoxylsäure zu

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-COOH \\ \Vert \\ N-OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C-COOH \\ \Vert \\ HO-N \end{array}$$

Phenylsynketoximcarbonsäure Phenylantiketoximcarbonsäure

wodurch z. B. auch die Beziehung der ersteren zum Benzsynaldoxim und die der letzteren zum Benzantialdoxim und der intramoleculare Zerfall der Synoximcarbonsäure zu Wasser, Kohlensäure und Benzonitril ausgedrückt wird.

Das einzige und nur als Anhydrid (sog. Methylisoxazolon) existenzfähige Oxim der Acetessigsäure, der β-Oximidobuttersäure, oder nach Wallach der Methylketoximessigsäure, ist

$$\begin{array}{c} CH_3-C-CH_2-COOH \\ \Vert \\ N-OH \end{array}$$

Methylsynketoximessigsäure.

Die beiden vielleicht existirenden sogenannten β-Oximidopropionsäuren, $CHNOH.CH_2.COOH$, deren eine jüngst von v. Pechmann dargestellt worden ist, sind nach Wallach Aldoximessigsäuren; ihre Bezeichnungen

$$\begin{array}{c} H-C-CH_2.COOH \\ \Vert \\ N-OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} H-C-CH_2.COOH \\ \Vert \\ HO-N \end{array}$$

Aldoximsynessigsäure und Aldoximantiessigsäure
oder
Antialdoximessigsäure und Synaldoximessigsäure

sind so lange gleichwerthig, als nicht sicher festgestellt ist, ob das Oximhydroxyl leichter mit dem Aldehydwasserstoff unter Bildung von Cyanessigsäure oder mit dem Carboxyl unter Bildung von Isoxazol reagirt. Wenn, wie es wahrscheinlich ist, das erstere eintritt, so würden die Namen Synaldoximessigsäure und Antialdoximessigsäure vorzuziehen sein.

Bei complicirteren Oximen wird natürlich auch hier die Nomenclatur etwas schleppend, gestattet aber wenigstens immer noch die Unterscheidung der Stereoisomeren nach ihren Configurationen mit genügender Deutlichkeit. So kann man die beiden stereoisomeren Oximidobernsteinsäuren $COOH.CNOH.CH_2.COOH$ unterscheiden als

$$\begin{array}{c} COOH-C-CH_2.COOH \\ \Vert \\ HO-N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} COOH-C-CH_2.COOH \\ \Vert \\ N-OH \end{array} \quad \text{u. s. w.}$$

Ketoximessigsyncarbonsäure und Ketoximessiganticarbonsäure.

Dieselbe Nomenclatur lässt sich auch mit einigen Modificationen zur Unterscheidung von stereoisomeren Hydrazonen und überhaupt allgemein von Verbindungen der Form $\frac{X}{Y}{>}C = N-Z$ anwenden; doch werde hierauf erst an den geeigneten Stellen eingegangen.

Besonders entwickelt werden muss nur noch die Nomenclatur stereoisomerer Dioxime, und besonders der benachbarten Dioxime mit der Gruppe —CNOH—CNOH—, der substituirten Glyoxime. Da auch hier der Name neben der Configuration zugleich die eventuell eintretende intramoleculare Reaction ausdrücken soll, so wird man diejenigen stereoisomeren Glyoxime, welche die Hydroxyle einander zuwenden und sich in Folge dessen leicht in ein ringförmiges Anhydrid verwandeln, als Synglyoxime bezeichnen. Die Glyoxime der entgegengesetzten Configuration, mit Gegenüberstellung der Oximhydroxyle, werden dadurch natürlich zu Antiglyoximen, und diejenigen Isomeren, welche die bei Monoximen selbstverständlich nicht mögliche asymmetrische Vertheilung der Hydroxyle besitzen, werden zweckmässig als Amphiglyoxime unterschieden, da das Präfix Amphi sehr treffend die unbestimmte, unregelmässige, also asymmetrische Anordnung charakterisirt.

Man bezeichnet danach also z. B. die drei bekannten Benzildioxime (Diphenylglyoxime)

$C_6H_5.C$——$C.C_6H_5$	$C_6H_5.C-C.C_6H_5$	$C_6H_5.C$——$C.C_6H_5$
‖ ‖	‖ ‖	‖ ‖
N.OH HO.N	HO.N N.OH	HO.N HO.N
Diphenylsynglyoxim.	Diphenylantiglyoxim.	Diphenylamphiglyoxim.

Von asymmetrischen Dioximen der Form X—CNOH—CNOH—Y können vier Stereoisomere, nämlich ausser dem Syn- und dem Antiglyoxime 2 verschiedene stereoisomere Amphiglyoxime existiren; diese letzteren wären aber nöthigenfalls auch ohne Schwierigkeit zu unterscheiden; so z. B. bei den Monophenylglyoximen folgendermaassen:

$C_6H_5.C$——$C.H$		$C_6H_5.C$——$C.H$
‖ ‖	und	‖ ‖
HO.N HO.N		N.OH N.OH
Synphenylamphiglyoxim		Antiphenylamphiglyoxim.

Die drei möglichen Dioximidobernsteinsäuren, von denen allerdings bisher nur 2 von Hrn. Söderbaum isolirt werden konnten, sind

COOH.C——C.COOH	COOH.C—C.COOH
‖ ‖	‖ ‖
N.OH HO.N	HO.N N.OH
Synglyoximdicarbonsäure	Antiglyoximdicarbonsäure

COOH.C——C.COOH
‖ ‖
HO.N N.OH

Amphiglyoximdicarbonsäure

und die beiden von Hrn. Nussberger soeben dargestellten zwei Stereoisomeren der sogenannten $\alpha\beta$-Diisonitrosobuttersäure = Methylglyoximcarbonsäure erhalten die Configurationen und Bezeichnungen

$$\begin{array}{ccc} CH_3 . C \text{———} C . COOH & & CH_3 . C \text{———} C . COOH \\ \| \qquad\quad \| & \text{und} & \| \qquad \| \\ N.OH \quad HO.N & & N.OH \quad N.OH \end{array} \quad \text{u. s. w.}$$

Methylsynglyoximcarbonsäure — Methylamphiglyoximcarbonsäure.

Da sich die Synglyoxime und auch gewisse Synaldoxime mit einem in β-Stellung zur Aldoximgruppe befindlichen Carbonyl bekanntlich leicht in ringförmig geschlossene innere Anhydride umwandeln, so werde bei dieser Gelegenheit auch die Nomenclatur stickstoffhaltiger Ringe, welche bei der Entdeckung der Thiazole von mir vorgeschlagen[1]) und auch von verschiedenen Seiten angenommen worden ist, nochmals berührt, erweitert und gegenüber den etwa gleichzeitig veröffentlichten Vorschlägen O. Widman's[2]) aufrecht erhalten.

Widman's Bezeichnung aller stickstoffhaltigen sechsgliedrigen Ringe (mit sogenannten centrischen Bindungen) als Azine und deren Eintheilung nach der Zahl der Stickstoffatome in Monazine, Diazine, Triazine u. s. w. ist gewiss ausserordentlich glücklich getroffen und allgemein befolgt worden. Allein die bedingungslose Uebertragung dieses Nomenclaturprincips auf die analogen stickstoffhaltigen Fünfringe ist deshalb nicht consequent, weil die dem einfachsten Azin $C_5H_5(N)$ entsprechende Substanz mit fünf Gliedern nicht der Formel C_4H_4N, sondern der Formel $C_4H_4(NH)$ entspricht, also den Stickstoff nicht als »Azot«, sondern als Jmid enthält. Die Sylbe »Azo« muss aber correcter Weise für die Bezeichnung der Gruppe $(N)^{III}$ innerhalb der Ringe beschränkt bleiben, und darf nicht gleichzeitig die Gruppe (NH) charakterisiren. Somit ist der Ring $C_4H_4(NH)$ nicht Azol zu nennen — das Azol an sich existirt nicht —, sondern vielmehr Jmidol.

Die eben berührte Inconsequenz zeigt sich in unliebsamer Weise bereits bei der Bezeichnung der fünfgliedrigen Ringe von der Formel $C_3H_3(NH)N$. Dieselben besitzen allerdings zwei, aber völlig ungleichwerthige Stickstoffatome, müssen aber nach Widman trotzdem Diazole genannt werden.

Meine Nomenclatur derartiger Fünfringe ist begründet auf den correcten Bezeichnungen Imidol für Pyrrol, Thiol für Thiophen und Oxol für Furfuran, Namen, welche dem diesen Substanzen ähnlichen Benzol auch äusserlich nachgebildet sind, wenn sie sich wohl auch leider kaum mehr werden einbürgern lassen. In diesen kann nunmehr aber (CH) durch (N) ersetzt werden, und man erhält so die sehr

---

[1]) Diese Berichte XXI, 9468; Ann. Chem. Pharm. 249, 1.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 38, 186.

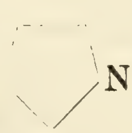
durchsichtigen Namen für $C_3H_3(NH)N$ = Imidazole, $C_3H_3(O)N$ = Oxazole und $C_3H_3(S)N$ = Thiazole.

Um die Stellungsisomerie innerhalb der Ringe zu kennzeichnen, lehnt sich Widman an die Nomenclatur der Biderivate des Benzols an; er unterscheidet z. B. die drei isomeren Diazine als »Oiazin, Miazin und Piazin«, die zwei isomeren Azthiole (Thiazole) als »Oazthiol und Mazthiol« u. s. w. Derartige Namen sind allerdings kurz; allein gegen dieselben ist einzuwenden, dass sie, einem deutschen Ohre wenigstens, bisweilen geradezu sonderbar klingen, dass sie manchmal durch Ausstosssung gerade des characteristischen Consonanten den Wortbildungsregeln widersprechen und deshalb undeutlich werden (Oiazol, Mazthiol u. s. w.) und dass sie endlich, weil von den Biderivaten des Benzols entlehnt, eben nur auf Ringe mit zwei, nicht aber auf Ringe mit drei und mehr fremdartigen Gruppen angewandt werden können.

Diese Mängel werden fast vollständig vermieden, wenn man folgendem Vorschlage folgt: Die gegenseitige Stellung der fremdartigen Atomgruppen innerhalb eines Ringes (mit centrischen Bindungen) wird durch die Präfixe »Syn«, »Anti-« und »Amphi« unterschieden. Syn bedeutet die Nachbarstellung, Anti die Gegenstellung, also symmetrische Vertheilung und Amphi die unregelmässige Stellung, also asymmetrische Vertheilung der betr. Radicale.

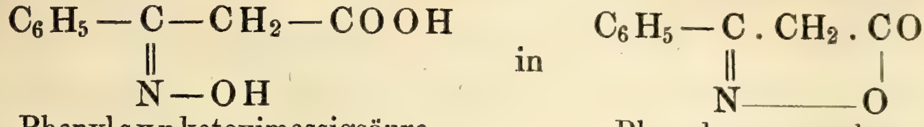
Bei den Fünfringen kann die Nomenclatur sehr vereinfacht werden. Dieselben können, wie viele fremdartige Atomcomplexe sie auch enthalten mögen, hinsichtlich der übrig gebliebenen Methingruppen nur in zwei Stellungsisomeren existiren, als »Amphi-azole« und »Syn-azole«.

Da die ersteren am häufigsten vorkommen, beständiger und besser untersucht sind, als die letzteren, und auch bisher schlechthin als Imidazole, Oxazole und Thiazole bezeichnet worden sind, so braucht man ihnen das Präfix Amphi in der Regel nicht anzufügen; man wird nur die Isomeren mit Nachbarstellung aller fremdartigen Gruppen, welche von Widman O-azole. von mir selbst früher, durchaus uncharakteristisch, Js-azole genannt worden sind, als Syn-azole bezeichnen. Man hat danach z. B.:


und

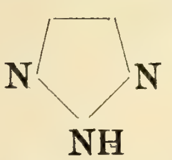

	(NH, O, S)	(NH, O, S)
nach Widman,	Oiazol, Oazoxol, Oazthiol	Miazol, Mazoxol, Mazthiol
nach Hantsch,	Syn-Imidazol, Oxazol-Thiazol	(Amphi)-Imidazol Oxazol, Thiazol

Durch die letztere Bezeichnungsweise wird zugleich angedeutet, dass sich gewisse »Synoxime« zu »Synoxazolen« anhydrisiren; z. B.

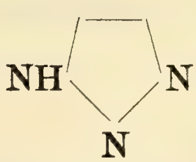


Phenyl s y n ketoximessigsäure — Phenyl s y n oxazolon

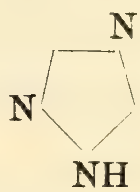
Ebenso deutlich können auch Fünfringe mit nur zwei Methingruppen und drei fremdartigen Radicalen namentlich unterschieden werden. Um dies nur für die einfachsten Ringe von der Formel $C_2H_2(NH)N_2$ zu entwickeln, so sind diese »Triazole« Widman's vielmehr Imidodiazole oder Azimidazole. Sie können in drei Isomeren auftreten, welche sich nach Widman nur sehr schwierig, nach meinen Vorschlägen aber ungezwungen benennen lassen:



Syn-azimidazol



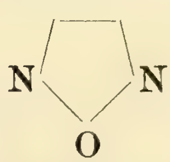
Syn-imidodiazol



Amphimidodiazol

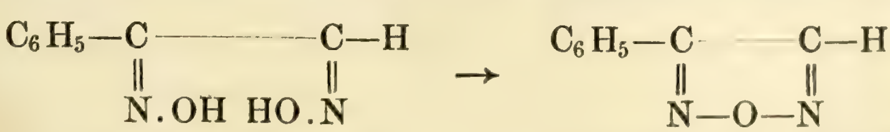
Das Synazimidazol ist danach mit dem Osotriazol v. Pechmann's[1]) identisch, das Amphimidodiazol die Muttersubstanz der schlechthin »Triazole« genannten Bladin'schen Verbindungen. Die chemische Natur dieser Körper dürfte aber durch erstere Namen viel deutlicher als durch die letzteren ausgedrückt werden.

Auf die Nomenclatur der verwandten Ringe $C_2H_2ON_2$ und $C_2H_2SN_2$ sowie der »Imidotriazole« $CH(NH)N_3$ braucht nicht besonders eingegangen zu werden. Von diesen Substanzen werde nur hervorgehoben das sogen. »Furazan« Wolff's, welches nach mir genannt wird



Syn-azoxazol

Abgesehen von seiner Kürze und seiner etwas bequemeren Aussprache hat der Name »Furazan« keine Vorzüge; er ist nicht einmal consequent gebildet, da er eigentlich den Ring C_3H_3ON, also das Oxazol bezeichnet, und die Anwesenheit zweier Stickstoffatome nicht andeutet. Auch dass sich »Synazoxazole« aus Synglyoximen bilden können[1]):

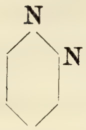


Phenyl s y n glyoxim — Phenyl s y n azoxazol

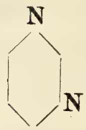
[1]) Vergl. die folgende Abhandlung des Hrn. A. Russanow.

wird durch den Namen »Furazan« ebenso wenig ausgedrückt, als nahe Beziehung zum »Osotriazol«; wohl aber erkennt man diese sofort durch die Bezeichnungen Synazoxazol und Synazimidazol.

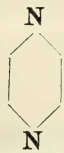
Während die stellungsisomeren Fünfringe durch »Syn« u »Amphi« unterschieden werden können, bestehen die stellungsisomer Sechsringe in den drei Formen der Syn-, Amphi- und Anti-azir was z. B. ohne weiteren Commentar durch folgende Formeln der d Diazine verdeutlicht wird:



Syndiazin



Amphidiazin



Antidiazin

Zürich, im October 1891.

---

561. Georg Wagner: Zur Oxydation aromatischer Verbindungen mit der Seitenkette C_3H_5.

Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die soeben erschienene Untersuchung von F. Tiemann[1]) »Ueber Oxydationsproducte des Safrols« giebt mir zu den folgenden Bemerkungen Anlass.

In einer[2]) von meinen, vor etwa 3 Jahren erschienenen Abhandlungen, in denen gezeigt wurde, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Alkohole, welche Aethylenbindungen enthalten, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat mehrsäurige Alkohole liefern, habe ich hervorgehoben, dass letztere auch von anderen Forschern unter den Oxydationsproducten beobachtet, aber als solche nicht erkannt worden sind. So sprach ich unter Anderem die Vermuthung aus, die von Schiff[3]) bei der Oxydation des Safrols durch Kaliumpermanganat erhaltene, bei 59° schmelzende, krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_4$ sei das dem Safrol entsprechende Glycol.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 2879.

[2]) Diese Berichte XXI, 3355.

[3]) Diese Berichte XVII, 1935.

ugleich habe ich auch auf die Unvereinbarkeit der von Schiff bei eser Oxydation beobachteten und später von Poleck[1]) bestätigten ildung von Propionsäure mit der Structur des Safrols, $C_6H_3(O_2CH_2)_2$. $H_2 . CH : CH_2$, hingewiesen. Dieser Hinweis hat Poleck[2]) zu ner Wiederholung seiner Versuche bewogen, wobei er zu dem chlusse kam, dass bei besagter Oxydation keine Propionsäure, ndern Essigsäure gebildet wird. Die Entstehung der letzteren auf osten der Seitenkette $CH_2 . CH : CH_2$, war wohl denkbar, es musste er dann angenommen werden, dass der Oxydation eine Anlagerung on Wasser, wodurch die Verbindung $\overset{1}{C}H_2 . CH(OH) . CH_3$ entstehen önnte, vorangeht. Es war nun interessant zu prüfen, ob diese Angerung von Wasser unter den von mir gewöhnlich eingehaltenen xydationsbedingungen, da dieselben in den bisher untersuchten Fällen cht beobachtet wurde, stattfindet, und ob meine Vermuthung über e Natur der oben erwähnten, von Schiff gewonnenen Verbindung chtig wäre.

Aus diesen Gründen habe ich Fräulein Bouschmakin veransst, die Oxydation des Safrols in der Kälte mit einprocentiger Perganatlösung durchzuführen. Die Hauptresultate dieser Unterchung sind bereits in dem Protocoll[3]) der am 18./30. Mai dieses ahres stattgehabten Sitzung der physico-chemischen Section der aturforschergesellschaft an der Universität Warschau in der nachehenden Fassung zum Drucke gekommen:

»Safrol giebt bei der Oxydation mit einprocentiger Permanganatsung in der Kälte als Hauptproduct das ihm correspondirende lycol (aus 100 g ca. 70 g), welches aus Aether in prismatischen adeln vom Schmp. 78°,5 krystallisirt. Die Zusammensetzung dieses lycols ergiebt sich aus den folgenden analytischen Daten:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	61.22	61.46	61.15	61.15	60.87 pCt.
H	6.12	6.18	—	6.24	6.28 »

nd seine Glycolnatur aus der Fähigkeit mit Essigsäureanhydrid den nter 90 mm Druck bei 262° ganz constant siedenden Ester von der usammensetzung $C_{14}H_{16}O_6$ zu geben:

	Berechnet	Gefunden I.	II.
C	60.00	59.96	59.88 pCt.
H	5.74	5.64	5.71 »

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1094.

[2]) Diese Berichte XXII, 2861.

[3]) Compte rendu de la séance de la section de physique et de chimie e la Société des naturalistes à l'Université Imperiale de Varsovie 1891, No. 2.

Ausser dem Glycol entstehen bei der Oxydation des Safrols: Piperonal, Piperonylsäure, Ameisensäure und andere Säuren, deren Untersuchung noch bevorsteht.«

Diesem Referate ist jetzt noch beizufügen, dass unter den Oxydationsproducten Essigsäure sich nicht constatiren liess, dafür aber eine Säure von denselben Eigenschaften, wie die von Tiemann als α-Homopiperonylsäure bezeichnete, aufgefunden wurde, und dass die Beobachtungen von Fräulein Bouschmakin über die Löslichkeitsverhältnisse des Glycols von den Angaben Tiemann's abweichen. Nach Tiemann soll nämlich das Glycol leicht in siedendem Wasser und Aether, schwerer in Alkohol und Benzol löslich sein, während Frl. Bouschmakin gefunden hat, dass das Glycol von siedendem Aether ca. 4—5 Mal schwerer als von kaltem Alkohol (96 pCt.) aufgenommen wird.

Aus dem Angeführten ist zu ersehen, dass Frl. Bouschmakin die Priorität in der Aufklärung des Oxydationsverlaufs des Safrols zukommt.

Alsdann erlaube ich mir über die folgenden, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen mitzutheilen.

1. Fräulein Bouschmakin hat bei der Oxydation des Isosafrols ein bei 101—102° schmelzendes, aus Aether in derben schönen Prismen krystallisirendes, mit dem soeben beschriebenen isomeres Glycol erhalten.

	Berechnet	Gefunden
C	61.22	61.22 pCt.
H	6.12	6.10 »

2. Woitossewitsch hat gefunden, dass Methyleugenol bei der Oxydation in fast theoretischer Menge das Glycol $C_6H_3(OCH_3)_2 . CH_2 . (OH) . CH_2(OH)$ liefert. Dasselbe krystallisirt in schönen prismatischen Nadeln vom Schmp. 68—69°:

	Berechnet	Gefunden		
C	62.26	62.09	61.89	62.23 pCt.
H	7.55	7.63	7.69	— »

und giebt den Essigsäureester von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_6$, welcher unter 111 mm Druck bei 248° unter 35 mm Druck bei 248° siedet und eine schwerbewegliche Flüssigkeit vorstellt:

	Berechnet	Gefunden	
C	60.81	60.21	60.22 pCt.
H	6.76	7.03	6.72 »

3. Kolokoloff ist in dem Studium des mit dem vorhergehenden isomeren Glycol aus dem Methylisoeugenol, welches in schönen, rhombischen Tafeln krystallisirt und bei 88° schmilzt, beschäftigt.

4. Wollossowitsch studirt das aus Zimmtalkohol gewonnene Stycerin vom Sdp. 243—245° (38 mm) und das bei der Oxydation aus Anethol entstehende, aus Wasser in schönen, wasserhaltigen Krystallen anschiessende Glycol. —

Ich gebe mich der Hoffnung hin, dass es diesen meinen Mitarbeitern vergönnt wird, ihre Untersuchungen ungestört zu Ende zu führen, und dies um so mehr, weil die Entstehung der mehrsäurigen Alkohole bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Aethylenbindungen in meinem Laboratorium etwa 10 Jahre später nach der Publication von Tiemann[1]), in welcher er zur Erklärung der Entstehung von Veratroylcarbonsäure bei der Oxydation des Methyleugenols, dem er damals die Structur R . CH : CH . CH_3 beilegte, die intermediäre Bildung des Glycols R . CH(OH) . CH(OH) . CH_3 angenommen hatte, entdeckt worden ist.

Warschau, $\frac{\text{26. Oktober}}{\text{7. November}}$ 1891.

Laboratorium für organische Chemie.

562. Ferd. Tiemann: Bemerkung.

Zu der vorstehenden Mittheilung bemerke ich, dass die Protocolle der physico-chemischen Section der Naturforschergesellschaft an der Universität Warschau mir nicht zugänglich sind. Ob und in wie weit der Oxydationsverlauf des Safrols durch die darin abgedruckten Versuchsergebnisse aufgeklärt worden ist, werden die Fachgenossen beurtheilen.

563. G. Lunge: Anwendung der Bezeichnung »Gravivolumeter«.

(Eingegangen am 9. November.)

Schon früher (diese Berichte XXIV, 1656) habe ich Verwahrung dagegen eingelegt, dass Japp dem »Gasvolumeter« den Namen »Gravivolumeter« beilegt, wenn er dem von mir angegebenen Apparate einfach eine etwas abgeänderte Art der Benutzung giebt. Ich

[1]) Diese Berichte XI, 665.

hatte damals übersehen, dass die von Japp vorgeschlagene Bezeichnung des Apparates schon darum unzulässig ist, weil das Wort »Gravivolumeter« bereits von Houzeau für den von ihm zur Bestimmung von Sulfaten angegebenen Tropfenzähler (Compt. rend. 88, 747) in die Wissenschaft eingeführt worden ist. Ich darf demnach wohl erwarten, dass man dem »Gasvolumeter« seinen Namen allenthalben belassen und dadurch Verwirrungen vermeiden wird.

---

564. S. Paschkowezky: Richtigstellung.

(Eingegangen am 11. November.)

Wie ich einem mir von Hrn. Prof. V. Merz zur Einsicht gestellten Briefe des Hrn. Prof. A. Bernthsen entnehme, ist das von mir unlängst[1]) besprochene Thiodiphenylharnstoffchlorid,

$$S<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>NCOCl,$$

und der Dithiotetraphenylharnstoff,

$$CO<\substack{N(C_6H_4)_2S\\N(C_6H_4)_2S}$$

von Hrn. N. Fränkel, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Bernthsen, untersucht und vor geraumer Zeit[2]) beschrieben worden.

Ich bedaure das stattgehabte Versehen und erlaube mir, folgende Mittheilung des Hrn. Prof. Bernthsen zu veröffentlichen, wodurch jenes wohl am besten ausgeglichen werden wird:

»Die Beschreibungen (nämlich von N. Fränkel und S. Paschkowezky) stimmen bis auf die Schmelzpunkte (obiger beider Thioverbindungen), welche von Hrn. Fränkel etwas niedriger beobachtet worden sind, vollkommen überein. Der Unterschied in den Schmelzpunktsangaben beruht offenbar darauf, dass Hr. Fränkel direct die uncorrigirten Thermometerangaben niedergeschrieben hat. Ich habe die Schmelzpunkte der von damals her noch aufbewahrten und in meinem Besitz befindlichen Präparate bei dieser Gelegenheit nochmals bestimmen lassen, unter Benutzung der gleichen Zincke'schen Theilthermometer, und dabei haben sich ohne weitere Correction die Zahlen 172° für Thiodiphenylcarbaminchlorid und 230° für Dithiotetraphenylharnstoff ergeben. Hierdurch ist die Uebereinstimmung mit den Angaben Paschkowezky's hergestellt.«

Meine Schmelzpunktsbefunde sind 171—172° und 231° (P.).

Zürich, November 1891.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 2906 und 2911.

[2]) Inauguraldissertation 1885 und diese Berichte XVIII, 1843.

Berichtigungen:

Jahrg. XXIV, Heft 15, S. 3155 bei der Analyse lies: »H 4.51« statt »H 47.12«.

Jahrg. XXIV, Heft 15, S. 3156, Z. 2, v. o. lies: »**erkannt**» statt »bekannt«.

Nächste Sitzung: Montag, 23. November 1891, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45|46.

Referate

(zu No. 17; ausgegeben am 23. November 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Zersetzung des Chlorsilbers durch Licht, von A. Richardson (*Chem. Soc.* 1891, I, 536—544). Wenn Chlorsilber in Gegenwart von Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, so entwickelt sich Sauerstoff und das Wasser enthält Salzsäure neben geringen Mengen von freiem Chlor, und zwar um so weniger von letzterem, je grösser die Menge des vorhandenen Wassers ist. Das unter dem Einfluss des Lichtes geschwärzte Chlorsilber ist kein Oxychlorid, sondern ein Subchlorid; denn Sauerstoff ist in demselben nicht nachweisbar, weder durch Schmelzen desselben für sich, noch durch Schmelzen desselben in Wasserstoffgas. Im letzteren Fall konnte Wasser in irgend erheblicher Menge durch Phosphorsäureanhydrid nicht nachgewiesen werden. Dass das durch Licht geschwärzte Chlorsilber kein Oxychlorid ist, geht übrigens auch daraus hervor, dass weisses Chlorsilber sich auch dann schwärzt, wenn es vollkommen trocken mit reinem und durch Aufkochen von Luft befreitem Tetrachlorkohlenstoff übergossen dem Licht ausgesetzt wird. Schotten.

Ueber flüchtige Platinverbindungen, von W. Pullinger (*Chem. Soc.* 1891, I, 598—604). Beim abwechselnden Ueberleiten von Chlor und Kohlenoxyd über auf 250° erhitzten Platinschwamm erhielt Verfasser nicht die von Schützenberger (vergl. Mylius und Förster *diese Berichte* XXIV, 2424) beschriebenen Verbindungen, sondern Phosgenplatindichlorid, $PtCl_2 . 2COCl_2$, als gelben, krystallinischen, luftbeständigen und nur wenig zerfliesslichen Körper. Er löst sich leicht in Wasser und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung scheinbar unverändert wieder aus. In Alkohol ist er wenig, in Chlorkohlenstoff kaum löslich. Stark erhitzt zersetzt er sich unter Entwicklung von Chlor und Phosgen. Wird Kohlenoxyd über erhitztes

Platindibromid geleitet, so bildet sich ein aus gelben und weissen Krystallen und einem rothen Pulver bestehendes Sublimat und es bleibt eine nur äusserst schwierig flüchtige Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu glänzenden rothen Nadeln erstarrt, von der Zusammensetzung $PtBr_2 . 2CO$. Das Carbonylbromoplatinit schmilzt bei 177—178°; es ist luftbeständig. In Wasser löst es sich zunächst mit rother Farbe, wird aber dann unter Dunkelfärbung der Lösung zersetzt. Versuche zur Bestimmung der Dampfdichte dieses Bromides wie des analog zusammengesetzten Carbonylchloroplatinits haben nicht zum Ziel geführt. Schotten.

Einwirkung des Fluors auf Phosphortrifluorid, von Henri Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 880). Eine an beiden Enden mit durchsichtigen Flussspathscheiben verschlossene Platinröhre wurde mit Phosphortrifluorid gefüllt und Fluor dazu geleitet. Es trat augenblicklich Vereinigung ein, begleitet vom Auftreten einer gelben Flamme von anscheinend nicht sehr hoher Temperatur. In dem neu gebildeten Gasgemenge fand sich Phosphorpentafluorid (*diese Berichte* XIX, Ref. 51; XX, Ref. 41) neben noch unverändertem Trifluorid. Schertel.

Ueber die Stellung des Fluors in der Reihe der einfachen Körper, von H. Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 880—885). Dem Fluor gebührt die Stelle an der Spitze der Halogene, denn es ist gefärbt wie alle Glieder dieser Gruppe, es bildet mit Wasserstoff und vielen Metalloïden Verbindungen, welche denjenigen des Chlors völlig entsprechen, und viele seiner Salze sind isomorph mit den entsprechenden Chloriden. Die Verbindungen des Fluors mit den Metalloïden sind flüchtiger, diejenigen mit den Metallen, einschliesslich Wasserstoff, sind weniger flüchtig und schmelzbar als die entsprechenden Verbindungen der übrigen Halogene. Manche Verbindungen des Fluors nähern sich dagegen in ihren Eigenschaften mehr den entsprechenden Verbindungen des Sauerstoffes als des Chlors (unlösliches Fluorcalcium, lösliches Fluorsilber, gasförmiges Fluorid des Kohlenstoffes). Schertel.

Ueber die Einwirkung von Eisenchlorid auf Schwefelmetalle, von Cammerer (*Berg- und hüttenmänn. Ztg.* 1891, 203, 261 ff.). Die Versuche wurden mit einer Lösung angestellt, welche 0.0151 g Fe_2Cl_6 im Kubikcentimeter enthielt. Aus der Analyse der Lösungen und des Rückstandes folgert der Verfasser folgende Zersetzungsvorgänge:

1. $CuS + Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 2 FeCl_2 + S$.
2. $Cu_2S + Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 2 FeCl_2 + CuS$; $CuS + Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 2 FeCl_2 + S$.
3. $FeS + Fe_2Cl_6 = 3 FeCl_2 + S$.
4. $FeS_2 + Fe_2Cl_6 = 3 FeCl_2 + 2 S$.

5. $CuFeS_2 + 2 Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 5 FeCl_2 + S_2$.

6. $As_2S_3 + 5 H_2O + 5 Fe_2Cl_6 = As_2O_5 + 10 FeCl_2 + 10 HCl + 3 S$.

7. $Sb_2S_3 + 3 Fe_2Cl_6 = 2 SbCl_3 + 6 FeCl_2 + 3 S$.

8. $SnS + 2 Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + S + 4 FeCl_2$.

9. $SnS_2 + 2 Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + 2 S + 4 FeCl_2$.

10. $HgS + Fe_2Cl_6 = HgCl_2 + S + FeCl_2$; $2 HgS + HgCl_2 = (HgS)_2 HgCl_2$.

Ebenso werden Ag_2S, PbS, Bi_2S_3, CoS und MnS unter Abscheidung von Schwefel in die entsprechenden Chloride verwandelt.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Verbindungen der Ester ungesättigter Säuren mit den Elementen eines Alkohols, von T. Purdie und W. Marshall (*Chem. Soc.* 1891, I, 468—483). Säureester nehmen, in alkoholischer Lösung mit einer geringen Menge Natriumalkoholat versetzt, die Elemente des Alkohols auf und bilden Alkyloxyester. Die bei einer früheren Untersuchung (*diese Berichte* XVIII, Ref. 536) offen gebliebene Frage nach der Identität der entsprechenden Verbindungen der Maleïn- und Fumarsäure wird jetzt im bejahenden Sinne entschieden. Ueber die Structur einer der bei der in Rede stehenden Reaction auftretenden Natriumverbindungen können Verfasser auch jetzt einen Aufschluss nicht geben. — Acrylsäureester verbinden sich mit Alkoholen in Gegenwart von Natriumalkoholat zu Alkyloxypropionsäureestern. Nur aus der Analogie der Bildung der Hydracrylsäure schliessen die Verfasser, dass hier Ester der β-Alkyloxypropionsäure vorliegen. Der Methylester der Crotonsäure verbindet sich mit Methylalkohol zu (α-?) Methoxybuttersäureester; der Aethylester mit Aethylalkohol zu (β-?) Aethoxybuttersäureester. Mit Alkoholen vereinigen sich ferner die Ester der Methacrylsäure und der Phenylpropiolsäure, nicht aber die Ester der Angelicasäure, Allylessigsäure, Zimmtsäure und Aethylcumarsäure. Dieses verschiedene Verhalten der ungesättigten Säuren scheint von der Stellung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome und der Natur der mit ihnen verbundenen Radicale abhängig zu sein.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Essigsäure und von Propionsäure auf Phenylthiocarbimid, von E. Werner (*Chem. Soc.* 1891,

I, 544—551). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit der mono- oder bimolecularen Menge wasserfreier Essigsäure auf Temperaturen von 135—170° im Rohr entsteht nur Acetanilid und Kohlenoxysulfid. Erhitzt man aber das Senföl mit der molecularen Menge einer Essigsäure, welche 10 pCt. Wasser enthält, auf 135—140°, so bildet sich die der vorhandenen Menge Wasser entsprechende Menge Diphenylharnstoff neben Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Erhöht man endlich bei Anwendung von wässeriger Essigsäure die Temperatur auf 160—170°, so setzt sich der zunächst entstandene Diphenylharnstoff mit Essigsäure um in Acetanilid, Kohlensäure und Wasser. Propionsäure wirkt in derselben Weise wie Essigsäure. Bei der Einwirkung von 99procentiger Ameisensäure auf Phenylsenföl entsteht neben Formanilid und Diphenylharnstoff eine geringe Menge Sulfocarbanilid. (Vergl. auch die Mittheilungen des Verf., *diese Berichte* XXIV, Ref. 766, und Cain und Cohen, *diese Berichte* XXIV, Ref. 764.)

Schotten.

Ueber neue Benzylderivate des Thiocarbamids von A. Dixon (*Chem. Soc.* 1891, 551—569). Der bei der Einwirkung von Rhodankalium auf salzsaures Benzylamin entstehende, bei 101° schmelzende und von Paternò und Spica (*diese Berichte* IX, 81) als Benzylthiocarbamid beschriebene Körper ist nach den Versuchen des Verfassers rhodanwasserstoffsaures Benzylamin. Beim Erhitzen auf 150—160° geht dasselbe in Monobenzylthiocarbamid, Schmp. 162°, über, welches letztere auch aus Benzylsenföl und Ammoniak dargestellt wurde. Verfasser beschreibt ferner: Benzyl-*o*-tolylthiocarbamid, Schmp. 139°, Benzyl-*m*-tolylthiocarbamid, Schmp. 114°, Benzyl-*p*-tolylthiocarbamid, Schmp. 121°, Benzyl-*m*-xylylthiocarbamid, Schmp. 85°; Benzyl-α- und β-naphtylthiocarbamid, Schmp. 173 bezw. 166°; Allylbenzylthiocarbamid, Schmp. 94°. Letzteres geht beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr, analog dem Allylthiocarbamid und anderen Alkylderivaten desselben (vergl. Gabriel, *diese Berichte* XXII, 2984 und 2991; XXIV, 260) in Benzylpropylen-ψ-thiocarbamid, Schmp. 66°, über. Das aus Acetylcarbimid und Benzylamin dargestellte Acetylbenzylthiocarbamid schmilzt bei 129°. Aus Benzylsenföl und Methylanilin wurde Benzylmethylphenylthiocarbamid, Schmp. 85°, und aus Methylsenföl und Benzylanilin Methylphenylbenzylthiocarbamid, Schmp. 121°, dargestellt. Die homologen Aethylkörper scheinen sowohl nach dem Schmelzpunkt, 91°, als nach den übrigen Eigenschaften nicht isomer, sondern identisch zu sein. Aus Benzylsenföl und Benzylanilin, bezw. Piperidin wurden Benzylphenylbenzylthiocarbamid, Schmp. 103°, und Benzylpiperidylthiocarbamid, Schmp. 88°, dargestellt.

Schotten.

Ueber $\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\alpha\alpha'$-Diacetylpimelinsäureester und seine Spaltungsproducte, von St. Kipping und J. E. Mackenzie (*Chem. Soc.* 1891, I, 569—589) ist in der Hauptsache bereits (*diese Berichte* XXIV, Ref. 729) mitgetheilt. Als Schmelzpunkt der $\alpha\alpha'$-Dimethylpimelinsäure, $CO_2H . CHCH_3(CH_2)_3CH . CH_3 . CO_2H$, wird jetzt 80—81° angegeben. Die Säure siedet unter 53 mm Druck bei 250°, der Diäthylester unter 80 mm Druck bei 190—191°.

Schotten.

Ueber das Lacton der Triacetsäure, von J. N. Collie (*Chem. Soc.* 1891, I, 607—617). Wenn man Dehydracetsäure (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 633) mit concentrirter Schwefelsäure, die 8 bis 10 pCt. Wasser enthält, einige Minuten auf 130—135° erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser giesst, so scheidet sich das Lacton der Triacetsäure, $C_6H_6O_3$, in Krystallen ab. Es löst sich in Wasser leichter, als die Dehydracetsäure, leicht auch in Alkohol und heissem Aceton, nur wenig in Aether, Benzol und Chloroform. Bei 189° schmilzt es und zersetzt sich wenige Grade über 200° unter Bildung von Kohlensäure und Acetylaceton. Aus der Dehydracetsäure entsteht es wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_8H_8O_4 + H_2O = C_6H_6O_3 + C_2H_4O_2.$$

Mit Basen bildet es Salze der Formeln $C_6H_5O_3Me$ und $C_6H_7O_4 . Me$. Beim Erwärmen mit Alkalien zerfällt es unter Bildung von Essigsäure, Kohlensäure und Aceton, beim Kochen mit Wasser oder mit Säuren unter Bildung von Kohlensäure und Acetylaceton. In kalter Eisessiglösung mit Brom behandelt, geht es in das in Nadeln krystallisirende Bromid $C_6H_5BrO_3$ über, welches, wie das Lacton, zwei Arten von Salzen bildet. Beim Eindampfen mit Ammoniak geht das Lacton mit diesem eine aus Alkohol umkrystallisirbare Verbindung $C_6H_7NO_2$ ein, aus welcher durch heisse Alkalien Ammoniak nicht ausgetrieben werden kann.

Schotten.

Ueber einige Reactionen der Dehydracetsäure, von J. N. Collie (*Chem. Soc.* 1891, I, 617—621). Beim Durchleiten des Acetessigesters durch ein rothglühendes Rohr entsteht neben der Dehydracetsäure (*diese Berichte* IX, 324) Aceton, Alkohol, Wasser, Kohlensäure und Aethylen. Die Dehydracetsäure ist mit Wasserdämpfen erheblich flüchtig; sie wird auch von heissem Wasser zum Theil unter Bildung von Kohlensäure und Dimethylpyron zersetzt. Beim Kochen mit starker Salzsäure liefert sie Kohlensäure und einen krystallisirten, bei 83—85° schmelzenden Körper $C_7H_{11}O_3Cl$. Mit Baryt scheint die Dehydracetsäure ein wahres Salz der Tetracetsäure $(C_8H_9O_5)_2Ba$ zu bilden, mit ammoniakalischer Kupferlösung ein blassrothes, gut krystallisirtes Salz von der Zusammensetzung $C_{24}H_{25}O_9N_3Cu$.

Schotten.

Eine directe Synthese primärer Alkohole, von Paul Henry (*Compt. rend.* 112, 368—370), besteht darin, dass man chlorirte Aether, wie $ClCH_2OCH_3$ oder $ClCH_2OC_2H_5$ mit Zinkalkyl zusammenbringt:

$$2\,ClCH_2 . O . CH_3 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + 2\,C_2H_5 . CH_2 . O . CH_3.$$

Um diese Reaction auszuführen, lässt man in die Chlorverbindung, welche sich in einem Kohlensäure-gefüllten, stark gekühlten Kolben befindet, das Zinkalkyl eintropfen, versetzt die dicke Masse mit Wasser und destillirt mit Dampf. Die Ausbeute beträgt mindestens 90 pCt. der Theorie. Auf diesem Wege sind dargestellt a) aus Chlormethyläther: $CH_3 . O . CH_2CH_2CH_3$, vom Siedepunkt 41° bei 761 mm (nicht 49—52°, Chancel), $d_{20} = 0.7381$; $CH_3 . O . CH_2 . CH_2 . CH_2CH_3$, vom Sdp. 71° bei 759 mm, $d_{20} = 0.7593$; b) aus Chlormethyläther: $C_2H_5 . O . CH_2 . CH_2 . CH_3$, Sdp. 63—64°, $d_{20} = 0.7474$; $C_2H_5 . O . (CH_2)_3CH_3$, Sdp. 92° bei 753 mm. — Die beiden Chlorverbindungen werden nach Louis Henry sehr leicht dadurch gewonnen, dass man auf ein Gemisch von 40procentigem wässerigem Methylaldehyd und dem betreffenden Alkohol Salzsäuregas einwirken lässt: $CH_2O + CH_3 . OH + HCl = H_2O + ClCH_2 . O . CH_3$. — Zinkpropyl kann mittelst des Zinkkupferpaares (Gladstone und Tribe) in einer Ausbeute von 70—75 pCt. erhalten werden, wobei nebenher Propylen und Propan auftreten. Gabriel.

Ueber den Pentaerythrit, einen aus Formaldehyd und Acetaldehyd synthetisch hergestellten vierwerthigen Alkohol, von B. Tollens und P. Wigand (*Lieb. Ann.* **265**, 316—340). Wenn man ein Gemisch von Formaldehyd, Acetaldehyd, Wasser und Kalk stehen lässt, so erlangt die Flüssigkeit vorübergehend Reductionskraft gegen Fehling'sche Lösung; die Reaction ist meist nach 2—3 Wochen vollendet, doch liess man die Flüssigkeit meist 2—3 Monate stehen. Alsdann wird sie vom Kalk abgegossen, heiss durch Zusatz der grade nöthigen Menge Oxalsäure von Kalk befreit filtrirt und eingedampft. Der dabei erhaltene Syrup scheidet bald gelbliche Krystalle ab, welche aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt farblos werden und zwischen 250—255° schmelzen. Die neue Verbindung, Pentaerythrit, krystallisirt tetragonal, hat die Formel $C_5H_{12}O_4$, wie Analysen und eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult lehrte, löst sich in ca. 18 Th. Wasser von 15°, ist in wässriger Lösung mit sowie ohne Zusatz von Borax optisch inactiv (im Gegensatz zum Mannit), wohl aber nimmt die neutrale Pentaerythritlösung — ähnlich den Lösungen von Mannit und anderen mehrwerthigen Alkoholen — auf Zusatz der alkalischen Boraxlösung saure Reaction an. Pentaerythrit ist in kleinen Mengen sublimirbar, giebt mit Jodjodkalium und Natron kein Jodoform, liefert ein Tetracetat, $C_5H_8(C_2H_3O_2)_4$

(aus warmem Wasser in Nadeln vom Schmp. 84°), und giebt mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, je nachdem man es im offenen Gefässe kocht oder im Rohre auf 150° erhitzt, ein Dijodhydrin, $C_5H_8(OH)_2J_2$, vom Schmp. 130° (schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich) oder ein Trijodhydrin, $C_5H_8(OH)J_3$ (aus Alkohol in Rhombentafeln vom Schmp. 70° resp. in Nadeln vom Schmp. 62°) neben einem Tetrajodhydrin, welches in Blättchen vom Schmp. 225° anschiefst und sich sehr schwer in Alkohol löst. — Chlorhydrine liessen sich nicht bereiten. — Die Oxydation des Pentaerythrits mit Salpetersäure ergab neben einem amorphen Product ($C_5H_8O_4$?, $C_{10}H_{14}O_8$?) Oxalsäure, und die Oxydation mit Chromsäure lieferte Ameisensäure und Kohlensäure; in beiden Fällen war keine Essigsäure entstanden: der Körper enthält also keine Methylgruppe. Dem Pentaerythrit wird die Constitution $C(CH_2OH)_4$ zugeschrieben und seine Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$4\,CH_2O + CH_3COH + H_2O = C_5H_{12}O_4 + HCOOH.$$

Gabriel.

4. **Nitrirung der *o*-Chlor-*p*-toluylsäure,** von Ad. Claus und Nils Davidsen (*Lieb. Ann.* 265, 341—350). [Fortsetzung; vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 755). Bei dieser Reaction entstehen 2 Mononitroproducte und zwar vorwiegend 5-Nitro-2-*p*-toluylsäure[1]) vom Schmp. 181° (*diese Berichte* XXII, Ref. 488), deren Magnesiumsalz mit 8 H_2O (auf 1 Mg) in unsymmetrischen Tafeln anschiesst und deren Aethylester bei 60° schmilzt. Der Nachweis dieser Structur wurde zweifach geführt: erstens wurde 5-Nitro-2-chlor-*p*-toluidin[2]) (Schmp. 129.5°) nach Sandmeyer in das Nitril (Schmp. 93°) verwandelt und daraus eine mit der obigen identische Säure erhalten, zweitens wurde in der Nitrochlorsäure NO_2 durch Cl ersetzt, wobei die bei 187° schmelzende 5,2-Dichlor-*p*-toluylsäure entstand. — Zur Darstellung des genannten 5-Nitro-2-chlor-*p*-toluidins wird *o*-Chlor-*p*-toluidinnitrat in reines Schwefelsäurehydrat bei —12 bis —15° eingetragen. (Wendet man dagegen ein Gemisch des Hydrates mit 20 pCt. Wasser bei 0° an, so entsteht nur 6 - Nitro - 2 - chlor - *p* - toluidin[2]) (Schmp. 70.5°). — Die aus der oben genannten entsprechenden Nitrosäure bereitete 5-Amido-2-chlor-*p*-toluylsäure schmilzt bei 220°, die aus letzterer dargestellte 5,2-Dichlor-*p*-toluylsäure bei 187° (Ba-Salz mit 4 H_2O) und die 5-Brom-2-chlor-*p*-toluylsäure[1]) bei 192—193° (Ba-Salz mit $1^1/_2$ H_2O). — 3-Nitro-2-chlor-*p*-toluylsäure[1]) wird durch ihr leichter lösliches Magnesiumsalz (+ $3^1/_2$ H_2O) von der eingangs erwähnten Isomeren geschieden, bildet Nadeln vom Schmp. 192°. Beide Nitrosäuren geben

---

[1]) CO_2H bei 1.

[2]) NH_2 bei 1.

bei weiterer Nitrirung 5, 3-Dinitro-2-chlor-*p*-toluylsäure [1]) in Nadeln vom Schmp. 233°, deren Barytsalz mit $1 H_2O$ (auf 1 Ba) krystallisirt, und welche einen Aethylester vom Schmp. 71° liefert.

Gabriel.

5. **Nitrirung der *m*-Chlor-*p*-toluylsäure** [1]), von Ad. Claus und Ph. Böcher (*Lieb. Ann.* 265, 351—363). Bei dieser Reaction entstehen immer die drei möglichen Mononitroderivate nebeneinander und zwar I) hauptsächlich 6-Nitro-3-chlor-*p*-toluylsäure [1]) (60 bis 70 pCt.); II) 5-Nitro-3-chlor-*p*-toluylsäure [1]) (20—30 pCt.) und III) 2-Nitro-3-chlor-*p*-toluylsäure [1]) (5—10 pCt.).

Die Säure I, welche auch aus dem 6-Nitro-3-chlor-*p*-toluidin [2]) vom Schmp. 165° [hergestellt aus *m*-Chlor-*p*-acettoluid] durch Ueberführung in das 6-Nitro-3-chlor-*p*-tolunitril (Schmp. 157°) und darauf folgende Verseifung sich bereiten liess, schmilzt bei 184—185°, liefert die Salze $\bar{A}_2Ba + 1^1/_2 H_2O$, $\bar{A}_2Ca$, $\bar{A}K + 1^1/_2 H_2O$, $\bar{A}_2Cu$ und wird zur 6-Amido-3-chlor-*p*-toluylsäure (Schmp. gegen 220°) reducirt.

Die Säure II schmilzt bei 159°, ist identisch mit einer aus Di-*m*-dinitro-*p*-toluylsäure (durch Austausch eines NO_2 gegen Cl) erhältlichen Säure, wird durch Einführung von Cl für NO_2 in 5,3-Dichlor-*p*-toluylsäure (Schmp. 188°) verwandelt und liefert die Salze $\bar{A}_2Ba + 1^1/_2 H_2O$ und $\bar{A}_2Ca$.

Die Säure III schmilzt bei 211° und liefert die Salze $\bar{A}Ba + 1^1/_2 H_2O$ und $\bar{A}Ca$.

Gabriel.

C. **Nitrirung und Bromirung der *o*-Brom-*p*-toluylsäure** [1]), von Ad. Claus und Jul. Herbabny (*Lieb. Ann.* 265, 364—378). Durch die vorliegende Untersuchung werden die in der Abhandlung No. 4 (s. oben) bezüglich der Nitrirung der *o*-Chlor-*p*-toluylsäure gemachten Beobachtungen für die Bromverbindung bestätigt: die beiden entstehenden Nitroproducte werden ebenfalls durch ihre Magnesiumsalze getrennt. — Es folgt die Beschreibung der Körper.

I. 5-Nitro-2-brom-*p*-toluylsäure vom Schmp. 203° giebt die Salze $\bar{A}Na + 4^1/_2 H_2O$, $\bar{A}K + H_2O$, $\bar{A}_2Ba + 5 H_2O$, $\bar{A}_2Ca + 5 H_2O$, $\bar{A}_2Mg + 7^1/_2 H_2O$, das Chlorid $\bar{A}Cl$ vom Schmp. 60°, das Amid vom Schmp. 191° und den Aethylester vom Schmp. 61°. Die nämliche Säure wird gewonnen, wenn man in 5-Nitro-2-brom-*p*-toluidin vom Schmp. 121° (aus *o*-Brom-*p*-toluidinnitrat + Schwefel-

[1]) CO_2H bei 1.

[2]) NH_2 bei 1.

säurehydrat) in 5-Nitro-2-brom-*p*-tolunitril (Schmp. 132°) verwandelt und dies verseift.

II. 3-Nitro-2-brom-*p*-toluylsäure vom Schmp. 214° giebt die Salze $\bar{A}_2Mg + 3^1/_2 H_2O$ und $\bar{A}_2Ba + 4H_2O$; die angegebene Constitution folgt daraus, dass die Verfasser das dritte mögliche Nitroderivat der *o*-Brom-*p*-toluylsäure, nämlich

III. 6-Nitro-2-brom-*p*-toluylsäure (Schmp. 206°) aus dem 6-Nitro-2-brom-*p*-toluidin (Schmp. 64°) durch Austausch von NH_2 gegen CO_2H bereitet und von vorstehender Säure verschieden befunden haben. Das hierbei als Zwischenproduct erhältliche 6-Nitro-2-brom-*p*-tolunitril (Schmp. 130°) wird durch Kochen mit Schwefelsäure und Wasser (1 : 1) in das Amid (Schmp. 171°) und dies durch Salzsäure bei 220—230° in die gewünschte Säure verwandelt. — Die Bromirung der *o*-Brom-*p*-toluylsäure mit Brom und Wasser bei 90—95° liefert ausschliesslich 2,6-Dibrom-*p*-toluylsäure (Schmp. 199°), welche das Salz $\bar{A}Na + 7H_2O$ und ein Chlorid vom Schmp. 60° liefert. — 2,3-Dibrom-*p*-toluylsäure (Schmp. 194°?) wurde aus der entsprechenden 3-Nitro-2-brom-*p*-toluylsäure bereitet. — 2,6-Dibrom-*p*-toluylsäure (Schmp. 182°) wurde aus dem 2.6-Dibrom-*p*-toluidin (Schmp. 73°) nach Ueberführung in das 2,6-Dibrom-*p*-tolunitril (Schmp. 150°) gewonnen, indem man letzteres durch 50procentige Schwefelsäure zunächst in das Amid (Schmp. 148°) und dann dieses durch Salzsäure bei 240° in die gewünschte Säure (Schmp. 182°) verwandelte. Gabriel.

7. **Di-*m*-Dibrom-*p*-toluylsäure**[1], nach Untersuchungen von R. Seibert (*Lieb. Ann.* **265**, 378—380). 3,5-Dibrom-*p*-tolunitril[2], aus dem entsprechenden Dibromtoluidin bereitet, schmilzt bei 49° und wird verseift zur 3,5-Dibrom-*p*-toluylsäure[1] (Schmp. 235—236°), welche die Salze $\bar{A}Na + H_2O$, $\bar{A}K + 1^1/_2 H_2O$ und $\bar{A}_2Ba + 4H_2O$, ein Chlorid vom Schmp. 80°, ein Amid vom Schmp. 117° und einen Aethylester (Schmp. 79—80°) liefert.

Gabriel.

Ueber die Constitution der Lignocellulosen, von C. F. Cross und E. I. Bevan (*Chem. News* 64, 63). Schertel.

---

[1]) CO_2H bei 1.

[2]) CN bei 1.

Physiologische Chemie.

Ueber Salpeterbildung, 4. Mitth. von R. Warington (*Chem. Soc.* 1891, I, 484—529). Aus der inhaltreichen Abhandlung sei nur als Hauptresultat hervorgehoben, dass die Nitrification im Boden durch zwei ganz verschiedene, gleichzeitig vorhandene und unter gewissen Bedingungen gleich thätige Mikroorganismen zu Stande kommt, von welchen der eine Ammoniak in Nitrit, der andere Nitrit in Nitrat umwandelt. Die Angaben über die Herstellung der Reinculturen dieser Organismen und über die Eigenschaften und Lebensbedingungen derselben mögen im Original eingesehen werden. Vergl. auch die von der hier gegebenen abweichende Auffassung von Müntz (*diese Berichte* XXIV, Ref. 576), welcher die Umwandlung von Nitrit in Nitrat nicht von der Thätigkeit eines Mikroorganismus abhängig macht, sondern durch die gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Sauerstoff zu Stande kommen lässt, und die mit derjenigen des Verfassers übereinstimmende Auffassung von Winogradsky (*diese Berichte* XXIV, Ref. 787). Schotten.

Untersuchungen über den Einfluss der Weine auf die Pepsinverdauung von L. Hugounenq (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 849—853). Aus den Versuchen geht hervor: 1. Der natürliche Farbstoff des Weines wirkt, wie Alkohol und Weinstein, verzögernd auf die Pepsinverdauung. 2. Der Säuregehalt normaler Weine vermag die Wirkung des Pepsins nicht zu verstärken. 3. Unter den Farbstoffen, welche bei der Weinfälschung Verwendung finden, verzögern Methylenblau, Azoflavin, Bleu solide und besonders Fuchsin die Verdauung durch Pepsin; ebenso wirken Pflanzenfarbstoffe, wie Maki, der Farbstoff der Malven und des Hollunders. 4. In Gegenwart von gegipstem Weine verläuft die Verdauung rascher, weil durch den Gips ein Theil der Weinsäure, welche die Wirkung des Pepsins bei der künstlichen Verdauung ausserhalb des Magens verlangsamt, niedergeschlagen wird. Schertel.

Ueber die gleichzeitige Anwesenheit eines immunisirenden, durch Alkohol fällbaren und eines prädisponirenden alkohollöslichen Stoffes in den Culturen von Staphylococcus pyogenes, von A. Rodet und J. Courmont (*Compt. rend.* 112, 432—435). In den filtrirten Culturen ist die Wirkung des erstgenannten Stoffes durch die Wirkung des zweiten verdeckt, tritt aber durch 24stündiges Erwärmen auf 55^0 hervor. Gabriel.

Analytische Chemie.

Ueber die Beurtheilung der Glasgefässe zu chemischem Gebrauche. Das Verhalten von Glasoberflächen zu Wasser, von F. Mylius und F. Foerster (*Zeitschr. f. Instrumentenk.* 1891, 311—330). Glasgefässe sollen sich bei chemischen Operationen widerstandsfähig erweisen gegen Wasser, gegen Alkalien und gegen Säuren. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich ausschliesslich mit der Angreifbarkeit von Glasgefässen durch Wasser. Bisher vermochte man nicht, dieselbe nachzuweisen oder zu messen (ausser durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens), wenn die Einwirkung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur geschah; den Verfassern gelang dies mit Hülfe der in *diesen Berichten* XXIV, 1482 beschriebenen Methode, bei welcher das in Lösung gegangene Alkali durch Schütteln mit ätherischer Eosinlösung an Jod-Eosin gebunden und seiner Menge nach an der entstandenen Farbenintensität erkannt wird. Unter der Bezeichnung »Alkali« sind hier auch die kleinen in Lösung gehenden Mengen Kalk (Magnesia-Bleioxyd-Zinkoxyd) mit inbegriffen. Es wird die Voraussetzung gemacht, dass die »Brauchbarkeit« der Glasgefässe sich umgekehrt verhält wie die Mengen der in Lösung gehenden Alkalien; diese Voraussetzung ist jedoch insofern einseitig, als dabei die gelöste Kieselsäure ausser Acht gelassen ist.

Die Versuche wurden mit verschiedenen Sorten Kolben und Flaschen angestellt, welche als besonders gut aus dem Handel bezogen waren. In der ersten Versuchsreihe wurden die Mengen Alkali festgestellt, welche bei 24stündiger Behandlung der Glasgefässe mit neutralem Wasser von 20° in Lösung gingen. Während die einzelnen Exemplare derselben Lieferung sich gleich verhielten, zeigten sich bei den verschiedenen Lieferungen sehr beträchtliche Unterschiede; die folgenden Zahlen bedeuten die von 100 qcm Oberfläche abgegebenen Mengen Alkali, ausgedrückt in tausendstel Milligramm Natron.

A) Kolben.		B) Flaschen.	
No. 1	= 5	No. I	= 23
» 2	= 10	» II	= 30
» 3	= 12	» III	= 31
» 4	= 14	» IV	= 42
» 5	= 25	» V	= 76
» 6	= 53	» VI	= 189
» 7	= 66	» VII	= 201
» 8	= 66	» VIII	= 339
» 9	= 83	» IX	= 498
» 10	= 309		
» 11	= 435		

Versuchsreihe II. Durch successive Behandlung der Gefässe mit neutralem Wasser an vielen hintereinander folgenden Tagen, und jedesmalige Prüfung, wird festgestellt, dass die in gleichen Zeiten in Lösung gehenden Mengen Alkali zunächst sehr schnell abnehmen, um sich bei längerer Dauer der Digestion einem constanten Werthe zu nähern; so ergiebt z. B. die Flasche No. VII die auf 24stündige Einwirkung berechneten Zahlen:

Digestionsdauer	1 Tag	2 Tage	4 Tage	11 Tage	18 Tage	25 Tage
	202	65	20	11	8.8	4.5

Die Unterschiede der verschiedenen Glassorten sind auch nach langer Digestionsdauer noch sehr deutlich ausgeprägt. Zur Erklärung dieses Verhaltens genügt es anzunehmen, dass das Glas in allen Schichten gleichartig zusammengesetzt sei, und dass, nachdem die oberste Schicht ausgelaugt ist, der weitere Uebergang von Alkalien in die Lösung durch Diffussionsvorgänge erschwert wird. In den Versuchsreihen III und IV wird die Wirkung des Wassers von 80° studirt; auch hier erfolgt mit der Dauer der Digestion allmählich eine Abnahme der Angreifbarkeit. Das Verhältniss der Angreifbarkeit durch kaltes und heisses Wasser ist für die einzelnen Glassorten verschieden. Die Versuchsreihen V und VI zeigen, bis zu welchem Grade die Gefässe durch längere Einwirkung von kaltem und heissem Wasser für den Gebrauch verbessert werden; es wird festgestellt, dass die Unterschiede in der Angreifbarkeit verschiedener Glassorten durch längere Einwirkung heissen Wassers wesentlich verringert werden, jedoch gelingt es nicht, sehr alkalireiche Gläser für Wasser unangreifbar zu machen. Versuchsreihe VII behandelt den Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Glases; derselbe ist sehr beträchtlich, da bei 18° schon 3 mal so viel Alkali gelöst wird als bei 0°. Ein besonderer Abschnitt ist den Verwitterungs- und Absorptionserscheinungen gewidmet. Die aus dem Handel bezogenen Glasgeräthe sind ohne Ausnahme bereits verwittert; die Verwitterung äussert sich in zweierlei Weise, erstens in der »Auswitterung« von Alkalicarbonaten, welche sich leicht durch Wasser abspülen lassen, und zweitens in der Aufnahme von Wasser in die Substanz des Glases, wodurch die Angreifbarkeit der Oberfläche erleichtert wird. Auch Glasoberflächen, welche durch Behandlung mit Wasser alkaliärmer gemacht worden waren, sind wiederum der Verwitterung ausgesetzt.

Um die Methode zu einer vergleichenden Prüfung neuer Gefässe zu verwenden, ist es zweckmässig, den Einfluss der Verwitterung zunächst durch eine dreitägige Vorbehandlung der Glasoberflächen mit Wasser zu beseitigen und darauf eine dreitägige Behandlung mit

Wasser von 20° vorzunehmen; die so behandelten Gefässe werden dann andererseits eine Stunde lang mit Wasser von 80° digerirt. Die bei den beiderseitigen Verfahrungsweisen in Lösung gegangenen Bestandtheile können, auf 100 qcm Oberfläche bezogen, in $^1/_{1000}$ mg Natron ausgedrückt und mithin zur Aufstellung einer Vergleichstabelle benutzt werden. Bei der Prüfung von 22 Gefässen aus verschiedenen Glassorten schwankten die erhaltenen Werthe für die dreitägige Behandlung mit Wasser von 20° von 1 bis 100, für die einstündige Digestion mit Wasser von 80° von 6.7 bis 472. Die ganze Untersuchung befindet sich in Uebereinstimmung mit einer soeben erschienenen umfangreichen Arbeit von Pfeiffer (Wiedemann's Annalen XLIV, 239—264), nach welcher die Bestimmung der aus dem Glase gelösten alkalischen Bestandtheile auch durch die Messung der elektrischen Leitfähigheit der Lösung geschehen kann. Mylius.

Verfahren zur Bestimmung des Antimons und seiner Oxydationsstufe, von F. A. Gooch und H. W. Gruener (*Americ. Journ. of science* [3] **42**, 213—220.) Die Grundlage des Verfahrens bildet die Oxydation des Antimontrioxydes durch Jod und die Reduction der Antimonsäure beim Kochen mit Jodwasserstoff. (Siehe auch die entsprechende Arsenbestimmung *diese Berichte* XXIII, Ref. 703.) Das Antimonsalz, welches nicht mehr Antimon enthalten soll, als 0.2 g Antimontrioxyd entspricht, wird in Gegenwart von 1 g Natriumtartrat und überschüssigem Natriumbicarbonat mit Jodlösung titrirt, welche auf Brechweinstein gestellt ist. Dadurch erfährt man die Menge des vorhandenen Antimontrioxydes. Zur Lösung fügt man nun 4 g Weinsäure und, wenn nöthig, noch soviel verdünnte Schwefelsäure, als zur Neutralisation erforderlich ist, hierauf 10 ccm halbverdünnter Schwefelsäure und genug Jodkalium, so dass die Menge der Jodwasserstoffsäure etwas mehr als 1 g Jodkalium entspricht. Man verdünnt auf 100 ccm und kocht in einer Erlenmeyer'schen Flasche auf 50 ccm ein. Um Stossen zu verhindern, wirft man eine Platinspirale ein, zur Verhütung von mechanischen Verlusten setzt man eine kurz abgeschnittene Kugelröhre auf. Ist die Lösung nach der Concentration gefärbt, so nimmt man die Farbe mit einigen Tropfen stark verdünnter Schwefligsäure hinweg. Man neutralisirt nahezu mit Natriumhydroxyd, giebt eine gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat im Ueberschusse zu, und titrirt die völlig abgekühlte Flüssigkeit mit Jod. Dadurch erfährt man die Gesammtmenge des anwesenden Antimons. Die beigefügten Belege sind befriedigend. Schertel.

Verfahren zur Bestimmung der Chlorate, von F. A. Gooch und C. G. Smith (*Amer. Journ. of science* [3] **42**, 220—223). Erhitzt man ein Chlorat in saurer Lösung mit einer bekannten Menge Jod-

kalium, welche etwas grösser ist, als zur Zersetzung des Chlorates erfordert wird, und in Gegenwart eines Ueberschusses von Arsensäure, so wirkt die Arsensäure erst dann jodausscheidend, wenn das Chlorat völlig zersetzt ist und die Menge der arsenigen Säure dient als Maass für das vom Chlorate nicht angegriffene Jodkalium (siehe *diese Berichte* XXIII, Ref. 703.). Zur Ausführung der Bestimmung ermittelt man zunächst den Gehalt einer etwa $^1/_{10}$ normalen Lösung von Jodkalium, indem man Theile derselben in eine Erlenmeyer'sche Flasche abmisst, eine Lösung von etwa 2 g reinen Monokaliumarseniates und 20 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure zufügt, die Lösung mit Wasser auf etwas mehr als 100 ccm bringt und in früher beschriebener Weise bis auf 35 ccm einkocht. Das zur Oxydation der entstandenen arsenigen Säure verbrauchte Jod ist der Menge der ausgetriebenen gleich. Zur Bestimmung der Chlorsäure wurde genau verfahren wie oben beschrieben, nur wurden noch abgewogene Mengen reinen Kaliumchlorates in die Flasche gebracht und in jedem Falle Sorge getragen, dass die Menge Jodkalium mindestens das 8.5 fache des Kaliumchlorates betrug. Die mit sehr verschiedenen Mengen des Chlorates angestellten Versuche ergaben befriedigende Resultate. Schertel.

Ueber die Anwendung des Metaphenylendiamin zur Erkennung des activen Sauerstoffes, von P. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, 855—857). Nach Versuchen des Verfassers eignet sich das von Denigès (siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 334) als Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd empfohlene *m*-Phenylendiamin zur Bestimmung der Form des activen Sauerstoffes. Leitet man durch eine mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte 1 proc. Lösung des Diamins in 93 grädigem Alkohol einen anhaltenden Strom von Sauerstoff oder lässt man dieselbe längere Zeit an der Luft stehen, so tritt erst nach sieben Stunden eine schwache Blaufärbung ein. Auf 300 Atmosphären comprimirter Sauerstoff ist ohne Wirkung auf das Reagens. Wird aber Platinschwarz, Blutkohle, Kokspulver mit dem Reagens geschüttelt, so färbt sich dasselbe sofort deutlich indigblau. Vom Platinschwarz genügt schon ein Milligramm, um 10 ccm der Lösung, die mit etwa 20 Tropfen Ammoniak versetzt sind, deutlich zu bläuen. Holzkohle ist ohne Wirkung. Wenige Tropfen Wasserstoffhyperoxyd färben 10 ccm der Diaminlösung in der Kälte nach einigen Minuten tiefblau. Ozon aber, sei es durch elektrische Entladung oder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Baryumhyperoxyd oder Permanganat erhalten, färbt das Reagens deutlich braun. Das *m*-Phenylendiamin bietet sonach die Möglichkeit, einerseits die Analogie zu erweisen, welche zwischen dem Sauerstoff des Platinschwarz, der entfärbenden Kohle und des Wasserstoffhyperoxydes besteht und andererseits den davon verschiedenen Charakter des Ozons. Schertel.

Ueber die jodometrische Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten, von G. Mc. Gowan (*Chem. Soc.* 1891, I, 530—536). Das Princip der Methode ist dasselbe, wie das von de Koninck und Nihoul (*diese Ber.* XXIII, Ref. 705) angewandte; nur in Einzelheiten und hinsichtlich der Einrichtung des Apparates, welches im Original eingesehen werden mag, weichen die beiden Methoden von einander ab.

Schotten.

Zur Frage der Constitution des Butterfettes, von Alf. Allen (*Analyst* XVI, No. 185, S. 161). Verfasser wendet sich zunächst gegen die Isoglycerin-Theorie von Wanklyn und Fox und spricht dann über Glycerinbestimmungsmethoden in der Butter. Wanklyn und Fox nehmen ein hypothetisches Isoglycerin $CH_3 . CH_2 . C(OH)_3$. an. Dasselbe soll nur in chemischer Bindung existenzfähig sein, in Freiheit gesetzt, in Propionsäure und Wasser zerfallen. Als Beweise führen sie an 1. dass bei der Verseifung von Fett mit einer zur vollkommenen Verseifung unzureichenden Menge von Alkali Aethylbutyrat gebildet wird, 2. dass die Glycerinausbeute unter der theoretischen liege. Dagegen bemerkt Verfasser: 1. wird nach Hehner durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf synthetisches Butyrin (das gewöhnliches Glycerin enthält) ebenfalls Aethylbutyrat gebildet, 2. sind die Beträge an Glycerin, wie sie durch Analyse und in der Technik erhalten werden, wesentlich grössere, als von Wanklyn angegeben. Zur Glycerinbestimmung. Die Methode von Hehner, Umwandlung des Glycerins in Oxalsäure mittels saurer Bichromatlösung (*Analyst* XII, S. 44) und Zurücktitriren mittels Eisensalzlösung giebt mit der Permanganatmethode (Benedict und Zsigmondy) übereinstimmende Resultate, ebenso mit der Alkoholfällungsmethode. Die Buttersäure wird nicht in Oxalsäure umgewandelt. Die Permanganatmethode giebt gute Resultate, vorausgesetzt, dass neben Glycerin keine anderen Oxalsäure liefernden Substanzen vorhanden sind, z. B. Alkohol. Es ist daher zweckmässig nach Allen, nicht in alkoholischer, sondern in wässriger Lösung zu verseifen. Bei Anwesenheit von Leinölsäure soll die Permanganatmethode nicht anwendbar sein. Dagegen geben, entgegen den Angaben (*Journ. Soc. Chem. Ind.* X, S. 93), dass Buttersäure bis zu 94 pCt. in Oxalsäure übergeführt werden soll, Hehner sowohl wie Allen an, dass keine Spur von Oxalsäure bei der Permanganatmethode (aus Buttersäure) gebildet werde. Folgende Schlüsse zieht Verfasser: 1. die Buttersäure liefert bei der Permanganatmethode keine Oxalsäure. 2. Die Menge des nach der Permanganat- (sowie der Bichromat- und der Alkoholfällungs-) Methode gefundenen Glycerins beträgt 11—12 pCt., 3. die Isoglycerin-Theorie von Wanklyn und Fox ist hinfällig.

Virchow.

Notiz über Reaction von Acetin (Glyceryl-Acetat) mit alkoholischem Kali, von Allen und Homfrey (*Analyst* XVI, No. 185,

S. 167). Verfasser werfen die Frage auf, ob Glyceryl-Acetat (Acetin) ähnlich gegen alkoholische Kalilauge reagire, wie Glyceryl-Butyrat (Butyrin). Darstellung des Acetin. 5 Thl. Glycerin, 6 Thl. wasserfreies Natriumacetat und 15 Thl. Eisessig am Rückflusskühler 1 Stunde kochen, dann mit Wasser behandeln, Natriumcarbonat zufügen bis zur dauernd alkalischen Reaction, mit Aether schütteln, trennen, Aether abdestilliren: der Rückstand ist Acetin. Dasselbe wurde auf Reinheit geprüft durch Verseifen mit überschüssiger gestellter alkoholischer Lauge, und ergab an Essigsäure 76.03 pCt. gegen Theorie 76.8 pCt. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass eine gewogene Menge Acetin wiederholt mit kleinen Mengen einer 8procentigen alkoholischen Lauge (0.5—1.0 ccm) und Alkohol destillirt, das Destillat (der gebildete Essigäther) mit überschüssiger Lauge auf dem Wasserbad verseift, und mit gestellter Salzsäure und Phenolphtaleïn zurücktitrirt wurde. Aus der so gefundenen Essigsäure wurde der Procentgehalt des (in Essigäther umgewandelten) Acetins berechnet. Es wurden gefunden zwischen 69.41 und 70.8 pCt. Essigsäure, woraus sich berechnen lässt zwischen 84.4 und 86.34 pCt. Acetin. Verfasser schliessen mit der Bemerkung, dass es merkwürdig sei, dass nach der Theorie etwa die 10fache Menge alkoholischer Lauge zum Verseifen des Acetins erforderlich sei, wie durch die Versuche gefunden.

Virchow.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 1. September 1891.

Lederbereitung. L. Kopp in Pirmasens (Rheinpfalz). Verfahren zum Imprägniren von Leder. (D. P. 58040 vom 9. September 1890, Kl. 22.) Das Leder wird zunächst mit einem an der Luft verharzenden, mit borsaurem Mangan und gebranntem Alaun versetzten Oel (Leinöl) imprägnirt und darauf mit einer alkoholischen Harzlösung überzogen. Es verharzt in Folge dessen nur ein Theil des Firnisses, während der andere in einem zähen, halbflüssigen Zustande verbleibt und dem Leder eine gewisse Geschmeidigkeit bewahrt.

Anstriche und Farben. H. Heyne in Landshut (Bayern). Trockenverfahren für Leim- und Gelatinelösungen. (D. P. 57706 vom 6. Februar 1890, Kl. 22.) Das Verfahren besteht darin, dass man Lösungen von Leim oder Gelatine mit Benzin, Terpentinöl oder anderen flüchtigen, gegen Leim und Gelatine indifferenten, über 100° siedenden Stoffen versetzt und dann auf heissen Flächen, Walzen oder dergl. Vorrichtungen trocknet.

Die auf die heissen Flächen gebrachte Mischung verliert zunächst den grössten Theil des Wassers, während beim weiteren Erwärmen der zurückbleibenden zähen Masse das Zusatzmittel sich in Dampf verwandelt, der eine schnelle Austreibung der letzten Reste Wasser aus der Substanz bewirkt.

Bei diesem Processe wird die zähe Masse nicht nur vollkommen trocken, sondern auch in einen porösen, pulvrigen Zustand übergeführt.

G. Larrony in St. André-les-Lille (Frankreich). Apparat zur Herstellung von gelbem und rothem Bleioxyd. (D. P. 58035 vom 13. März 1890, Kl. 22.) Bei dem Verfahren zur Herstellung von gelbem und rothem Bleioxyd kommen Oefen zur Verwendung, die durch überhizten Dampf geheizt werden.

In den Zug eines Ofens ist ein Rahmen eingebaut, welcher von einem zweiten Rahmen eingeschlossen ist, so dass dadurch ein Hohlraum gebildet wird, welcher dazu dient, den von einem Dampferzeuger im gleichen Ofen abgehenden Dampf aufzunehmen, um die Rahmen zu erhitzen, wobei dieselben ausserdem noch dem Einfluss der Feuergase im Zuge ausgesetzt sind.

Auf Leisten des Rahmenkastens sind Schiebfächer mit dem zu oxydirenden Blei aufgestellt, denen durch Oeffnungen in den Zugwandungen die erforderliche Oxydationsluft zugeführt wird.

Farbstoffe. Farbwerk Griesheim a. M., Wm. Noëtzel & Co., in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung safraninartiger Farbstoffe. (D. P. 58345 vom 8. October 1889, Kl. 22.) Entgegen den Angaben der Patentschrift 19224[1]) findet bei der Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl-(-äthyl-)Anilin auf primäre, aromatische Amine bei Gegenwart von Condensationsmitteln, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Chlorzink und bei einer Temperatur zwischen 90 und 150° C in glatter Weise Farbstoffbildung statt. An Stelle der Amine können auch Amidoazoverbindungen verwendet werden; weniger gut die Sulfosäuren derselben. Je nach der Höhe der Temperatur, der Menge der Salzsäure oder der Dauer der Reaction resultiren rothviolette, rothblaue bis rothgraue Farbstoffe. Diese bilden ähnlich den Safraninen drei Reihen von Salzen, von denen nur die einsäurigen beständig sind und sich auf der Faser fixiren lassen. Sie besitzen zum Theil stark ausgesprochene Fluorescenz sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst die Farbstoffe mit grüner Farbe auf. Die Farbstoffe färben mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle sehr waschecht, auch ohne Zusatz Baumwolle direct, am schönsten Wolle in neutralem Bad ohne andern Zusatz. Sie eignen sich zum Theil besonders zum Aufsetzen oder Nüanciren von Indigoblau und zum Druck.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Disazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure. (D. P. 58352 vom 3. Juli 1890; II. Zusatz zum Patente 55648[2]) vom 13. October 1889, Kl. 22.) Werthvolle Azofarbstoffe werden erhalten, wenn man in dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren die dort angewendete γ-Amidonaphtolsulfosäure durch eine Isomere der α-Reihe ersetzt. Dieselbe, als Amidonaphtolsulfosäure B bezeichnet, wird in folgender Weise dargestellt: Die β_1-β_2-Naphtalindisulfosäure wird nitrirt, reducirt und aus

[1]) Diese Berichte XV, 2, 2645.

[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 490 und 815.

der so erhaltenen α-Naphtylamindisulfosäure durch Erhitzen mit Natronhydrat und der doppelten Menge Wasser unter Druck bei 200—210° eine Sulfogruppe abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt. Diese Amidonaphtolsulfosäure *B* liefert mit salpetriger Säure eine in Wasser sehr schwer lösliche, gelbe Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Alkohol die β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) giebt. Das in Wasser leicht lösliche Natronsalz der Amidosäure wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert; ihre Constitution ist wahrscheinlich: $OH : SO_2H : NH_2 = 2 : 6 : 8$. Die Farbstoffe, welche aus Benzidin und den analogen *p*-Diaminen mit zwei Molekülen der Amidonaphtolsulfosäure *B* in alkalischer Lösung entstehen, sind meist etwas schwer löslich; hervorragende Eigenschaften besitzen die gemischten Azofarbstoffe, welche die Amidonaphtolsulfosäure *B* als einen Componenten besitzen. Die Nuance derselben bewegt sich zwischen braun und violett. Dargestellt werden diejenigen Combinationen, welche entstehen, wenn man die Diazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl mit zwei Molekülen Amidonaphtolsulfosäure *B* bezw. mit einem Molekül Amidonaphtolsulfosäure *B* und einem Molekül folgender Körper vereinigt: γ-Amidonaphtolsulfosäure, Phenol, Salicylsäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure *R*, Naphtionsäure, β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, *m*-Phenylendiamin und *m*-Toluylendiamin.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung aromatischer Nitro- und Amidoketone. (D. P. 58360 vom 30. November 1890, Kl. 22.) Durch Condensation von Chloral mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden sich Producte der allgemeinen Formel: $CCl_3 - CH<{R \atop R}$; dieselben gehen leicht durch Salzsäureabspaltung in Aethylenderivate der Formel: $CCl_2 = C<{R \atop R}$ über. Beide Arten von Verbindungen, die Tri- und besonders leicht die Dichlorproducte, spalten bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure das chlortragende C-Atom ab unter gleichzeitiger Bildung nitrirter Ketone; so entsteht z. B. aus $CCl_2 = C<{C_6H_5 \atop C_6H_5} = CO<{C_6H_4NO_2\,(p) \atop C_6H_4NO_2\,(p)}$. Diese nitrirten Ketone gehen durch Reduction leicht in die entsprechenden Amidoderivate über; dieselben sollen zur Darstellung von Farbstoffen der Triphenylgruppe Verwendung finden. Beschrieben sind: 1. Dinitrodiphenylketon Schmp. 189°, unlöslich in Wasser, krystallisirt gut aus Eisessig. 2. Diamidodiphenylketon Schmp. 237°, wenig löslich in Wasser; Acetylverbindung, Schmp. 235°. 3. Dinitro-di-*p*-tolylketon; krystallisirt aus Essigsäure oder besser Essigäther Schmp. 144°, unlöslich in Wasser. 4. Diamido-di-*p*-tolylketon; krystallisirt aus

sehr verdünntem Alkohol in Prismen, unlöslich in Wasser, Schmp. 171—172°. Acetylverbindung, Schmp. 197—198°.

L. Durand, Huguenin & Co. in Hüningen i. Els. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Basler Blau. (D. P. 58363 vom 4. December 1890, II. Zusatz zum Patente No. 40886[1]) vom 23 September 1886, Kl. 22.) Die nach dem Patent 40886 erhaltenen, unter der Bezeichnung »Basler Neublau« bekannten Farbstoffe werden durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in Mono- bezw. Polysulfosäuren übergeführt, deren Salze in Wasser leicht löslich sind und gebeizte und ungebeizte Wolle, gebeizte Baumwolle, sowie Seide im sauren Bade in blauen Nuancen färben. Die Polysulfosäuren färben in graueren Tönen als die Monosulfosäure. Die Darstellung geschieht durch Behandlung des Basler Blaus mit der 4 fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 20—25 pCt. Anhydridgehalt bei 40—45° bezw. bei 80°.

L. Durand, Huguenin & Co. in Hüningen (Elsass). Verfahren zur Darstellung eines violetten Farbstoffes aus Diphenylnaphtylendiamin (2. 7). (D. P. 58371 vom 6. Januar 1891, III. Zusatz zum Patente No. 40886 vom 23. September 1886, Kl. 22 siehe vorstehend.) Die im Hauptpatent angegebenen Nitrosokörper können durch Chinondichlorimid ersetzt werden. Man erhält durch Einwirkung von 10 kg Chinondichlorimid auf 12 kg Diphenylnaphtylendiamin (2:7) in 200 kg Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur einen violetten Farbstoff, der sich in seinen Eigenschaften von den nach dem Verfahren des Hauptpatents dargestellten Producten durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie durch die bedeutend rötheren Nüancen seiner Ausfärbungen auf mit Tannin und Brechweinstein gebeizter Baumwolle unterscheidet.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe für Druck und Färberei aus der Amidophtalsäure. (D. P. 58415 vom 24. Mai 1889, Kl. 22.) Zur Herstellung beizenfärbender Azofarbstoffe eignen sich auch die Amidophtalsäuren; denn auch diese liefern Producte, welche infolge der in ihnen enthaltenen Carboxylgruppen befähigt sind, mit Chromsalzen einen beständigen, festen Lack zu bilden, der sie zu Druckzwecken geeignet macht. Das Verfahren zur Darstellung dieser Beizenfarbstoffe besteht (analog dem in der Patentschrift 51504[2]) beschriebenen) darin, dass man die Amidophtalsäure zunächst mit 1 Mol. α-Naphtylamin vereinigt, den gebildeten

[1]) Diese Berichte XX, 3, 756 und XXII, 3, 463.

[2]) Diese Berichte XXIII, 3, 441.

Amidoazokörper diazotirt und auf irgend welche Farbstoffcomponenten einwirken lässt. Als solche werden angewandt:

m-Toluylendiamin, α- und β-Naphtylamin, α-Naphtylaminsulfosäure (Piria-Witt), β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner), Phenol, Resorcin, Salicylsäure, α- und β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäuren [a) Névile-Winther, b) Clève], β-Naphtolmonosulfosäuren [a) Schäffer, b) Patent 18027[1])], α-Naphtoldisulfosäure (Patent 45776[2])), β-Naphtoldisulfosäuren (R und F). α- und β-Naphtolcarbonsäure, (2-7)- und (1-8)-Dioxynaphtalin, β_1-β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure.

Die Nüancen der erhaltenen Farbstoffe bewegen sich zwischen gelbbraun und dunkelrothbraun, und von rothviolett bis stumpfblau.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Triphenyl- bezw. Diphenylnaphtylmethan-Farbstoffen. (D. P. 58483 vom 22. August 1890, Kl. 22.) Das Diamidobenzhydrol und dessen in der Amidogruppe alkylirten Derivate vereinigen sich bei Gegenwart eines geeigneten Condensationsmittels mit den Hydroxylsubstitutionsproducten des Benzols und Naphtalins, sowie mit deren Carbon- und Sulfosäuren zu Leukokörpern, welche bei der Oxydation werthvolle Farbstoffe liefern.

Als Condensationsmittel wird concentrirte Schwefelsäure angewandt. Die Reaction vollzieht sich bei verschiedenen Temperaturen; je nach der Wahl der Componenten muss abgekühlt oder erwärmt werden. Die Darstellung geschieht im Allgemeinen in der Weise, dass die Phenole in eine kalte Lösung von Tetraalkyldiamidobenzhydrol in concentrirter Schwefelsäure allmählich unter Abkühlen und Umrühren eingetragen werden im Verhältniss von 1 Molekül Phenol auf 1 Mol. Hydrol.

Die Combination der Oxycarbon- bezw. der Oxycarbon-Sulfosäuren mit dem Hydrol vollzieht sich durch Eintragen der auf je 1 Mol. berechneten Gewichte der beiden Componenten in die vierfache Menge concentrirter Schwefelsäure.

Das Ende der Reaction erkennt man in allen Fällen an dem Verschwinden der zuerst gelben Farbe der Schmelze; die Leukobase wird aus der mit Eiswasser verdünnten und mit Natronlauge abgestumpften nur noch schwach sauren Flüssigkeit mit essigsaurem Natron ausgefällt und in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd zum Farbstoff oxydirt; derselbe wird aus der Lösung seines Chlorhydrats mittelst Kochsalz und Chlorzink als Chlorzinkdoppelsalz abgeschieden.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1, 1352.

[2]) Diese Berichte XXI, 3, 917.

Die bei der Condensation des Hydrols mit α- und β-Naphtol entstehenden Leukobasen werden behufs Ueberführung in wasserlösliche Producte mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt und dann erst der Oxydation unterworfen.

Als Componenten haben sich brauchbar erwiesen:

Einerseits: Tetramethyl- und unsymmetrisches Dimethyldiäthyl-Diamidobenzhydrol; andererseits: *o*-, *m*-, *p*-Kresol, Resorcin, Pyrogallol, α- und β-Naphtol, Salicylsäure, Sulfosalicylsäure, *p*-Oxybenzoësäure, *o*-Oxy-*p*-toluylsäure, *p*-Kresol-*o*-carbonsäure, β-Resorcylsäure, α-Oxynaphtoësäure, Sulfo-α-oxynaphtoësäure, β-Oxynaphtoësäure (gewöhnl.), deren Sulfosäure, β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°), Gallussäure, *o*-Phenolsulfosäure, *p*-Phenolsulfosäure, α-Naphtolmonosulfosäuren [Névile-Winther, Clève und (1·8)], β-Naphtol-α-sulfosäure (Patent 18027[1])), β-Naphtol-δ-monosulfosäure, β-Naphtol-β-sulfosäure (Schäffer), Phenoldisulfosäure, β-Naphtoldisulfosäuren (R und G).

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung rother, violetter und brauner Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben. (D. P. 58505 vom 9. Mai 1890, Kl. 22.) Substantive, rothe, violette und braune Hexa-Azofarbstoffe, welche sich von den seither bekannten durch grosse Lichtechtheit auszeichnen, werden in der Weise dargestellt, dass man die Tetrazoverbindungen von Benzidin, *o*-Tolidin oder *o*-Dianisidin auf 1 Molekül α-Naphtylaminsulfosäure ($\alpha_1 - \alpha_4$ oder $\alpha_1 - \alpha_3$) einwirken lässt, die so entstehenden Producte diazotirt und alsdann mit 2 Molekülen Naphthionsäure, α-Naphtoldisulfosäure (Névile-Winther), α-Naphtoldisulfosäure (δ oder ε), β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) oder β-Naphtoldisulfosäure (R) vereinigt. Die Nüance der Farbstoffe wechselt nach der Wahl der Componenten zwischen roth, violett und braun.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen. (D. P. 58572 vom 25. Februar 1890; I. Zusatz zum Patent 57452[2]) vom 16. November 1889, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 57452 beschriebenen Azotriphenylmethanfarbstoffe kann man auch in der Weise darstellen, dass man statt der Diazoverbindungen der Leukobasen der dort verwendeten *m*- und *p*-amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethane hier die Diazoverbindungen der Farbstoffe benutzt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen. (D. P. 58573 vom 31. Januar 1890; II. Zusatz zum Patent

[1]) Diese Berichte XV, 1, 1352.

[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 811.

57452 vom 16. November 1889; Kl. 22 siehe vorstehend.) Es hat sich als vortheilhaft erwiesen, bei der Darstellung der in der Patentschrift 57452 beschriebenen Azotriphenylmethanfarbstoffe die Reihenfolge der Operationen derart abzuändern, dass man die Diazoverbindungen der *m*- und *p*-amidotetraalkylirten Diamidotriphenylmethanleukobasen erst oxydirt und dann mit den betreffenden Componenten kuppelt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen. (D. P. 58574 vom 12. April 1890, III. Zusatz zum Patente 57452 vom 16. November 1889, Kl. 22; siehe vorstehend.) Ausser den in der Patentschrift 57452 aufgeführten Farbstoffcomponenten geben auch noch einige andere, mit Diazotriphenylmethanderiraten gekuppelt, brauchbare Farbstoffe. Die besten Resultate werden erhalten bei Anwendung von Phenol, *o*-Phenolsulfosäure, *m*-Oxybenzoesäure, Resorcin, Metanilsäure. Die mit *m*-Amidotetraalkyldiamdotriphenylmethan erzeugten Farbstoffe sind gelbgrün bis blaugrün, diejenigen aus *p*-Amidoderivaten dagegen blau, mit Ausnahme der mit Phenol und Phenolsulfosäure erhaltenen Farbstoffe, welche eine dunkelblaugrüne Nüance zeigen. In verdünnter, heisser Natronlauge lösen sich die reinen Farbstoffe leicht mit intensiv grüngelber Farbe auf; in Säuren sind sie dagegen nur sehr wenig löslich.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung grüner Azinfarbstoffe. (D. P. 58576 vom 19. Juni 1890, II. Zusatz zum Patente 54087[1]) vom 24. December 1889, Kl. 22.) Die in dem Hauptpatent beschriebenen, basischen, Baumwolle grün färbenden Azinderivate liefern beim Sulfuriren neue Farhstoffe, welche sich zum Färben von Wolle im sauren Bade eignen. Die Umwandlung in die Sulfosäuren geschieht durch Eintragen in die vierfache Menge rauchender Schwefelsäure von 20 bis 40 pCt. Anhydridgehalt bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur. Die Farbstoffe stellen in Form ihrer Natronsalze dunkelgrüne, in Wasser leicht lösliche Pulver dar, ihre charakteristische Eigenschaft besteht darin, Wolle zum Unterschied von den Farbstoffen des Hauptpatents in schwach saurem Bad dunkelgrün anzufärben.

Badische Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren eines rothen, basischen Naphtalinfarbstoffes. (D. P. 58601 vom 7. November 1890. II. Zusatz zum Patent 45370[2]) vom 6. Mai 1888; Kl. 22). In dem Patent 45370 sind zwei in Wasser lösliche Sulfosäuren des Ros-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 238.

[2]) Diese Berichte XXI, 3, 921 u. XXIV, 3, 57.

indulins beschrieben, eine durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Disulfosäure und eine in kaltem Wasser leicht lösliche, nicht krystallisirende, höher sulfonirte Säure. Unter geeigneten Bedingungen gelingt es, auch eine krystallisirbare Trisulfosäure zu erhalten, welche ein Zwischenglied der oben genannten Sulfosäuren darstellt, sowie die nicht krystallisirende, in kaltem Wasser leicht lösliche Sulfosäure direct darzustellen.

Die Trisulfosäure wird erhalten durch Erhitzen des im Patentanspruch 1 des Patentes 45370 beschriebenen Farbstoffes mit 4 Theilen (21 procentiger) rauchender Schwefelsäure im Wasserbad, bis sich eine Probe in der 40fachen Menge kalten Wassers löst.

Die in bekannter Weise in Form des Natronsalzes erhaltene rohe Säure wird in der Weise gereinigt und von der beigemischten nicht krystallisirenden Sulfosäure getrennt, dass man 10 kg in 100 L Wasser löst und 30 kg einer 10 procentigen Schwefelsäure hinzufügt; die Trisulfosäure scheidet sich nach längerem Stehen als krystallinischer Niederschlag rein aus. Beim Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Kochsalzlösung erhält man das saure Natronsalz derselben. Die freie Säure besitzt die Zusammensetzung: $C_{28}H_{16}N_3(SO_3H)_3 + H_2O$.

In den Mutterlaugen befindet sich die leicht lösliche, nicht krystallisirende Sulfosäure; dieselbe wird direct erhalten, wenn man das oben angegebene Sulfurirungsgemisch längere Zeit erhitzt oder eine Schwefelsäure von höherem Anhydridgehalt verwendet. Man erhitzt so lange, bis eine in das Natronsalz übergeführte Probe sich bis auf das entsprechende Kochsalz in kalter, 25 procentiger Salzsäure vollständig löst. Die Sulfurirungsmasse wird hierauf in bekannter Weise gekalkt, in das Natronsalz verwandelt und zur Trockne verdampft.

In ihren Färbeeigenschaften unterscheidet sich die krystallisirende Trisulfosäure von der leicht löslichen durch blauere Nuance.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung einer Amidonaphtoxylessigsäure nnd einer Sulfosäure derselben. (D. P. 58614 vom 12. Juli 1890, Kl. 17.) Durch Einwirkung von Chloressigsäure auf α- und β-Naphtol, sowie auf Naphtolsulfonsäure entstehen Glycolsäurederivate von folgender Zusammensetzung. Aus Naphtol: $C_{10}H_7 - O - CH_2COOH$ = Naphtoxylessigsäure, aus Naphtolsulfosäure: $C_{10}H_6{<}^{SO_3H}_{O-CH_2COOH}$ = Naphtoxylessigsulfosäure. (Gaz. chim. ital. Band 16, S. 438, 441.) Diese Verbindungen sind zu technischer Verwerthung nicht geeignet, werden jedoch durch Nitrirung und Reduction in neue aromatische Glycolsäurederivate übergeführt, welche sich mit Diazo- und Tetrazoverbindungen zu werthvollen Farbstoffen vereinigen. Die Nitroverbindung der β-Naphtoxylessigsäure entsteht in normaler Weise

durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf dieselbe; dieselbe lässt sich mit Zinn und Salzsäure und dergl. leicht reduciren doch entsteht dabei zunächst nicht die entsprechende Amidoverbindung, sondern ein inneres Anhydrid derselben: $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}NH-CO\\ \qquad\quad |\\ O\text{——}CH_2\end{array}\right.$, eine wenig reactionsfähige Verbindung, welche durch Erhitzen mit Alkali in die Amidosäure (bezw. ein Salz derselben) verwandelt wird. Das analoge Zwischenproduct bildet sich bei der Reduction der Nitroverbindung der β-Naphtoxylessigsulfosäure. Die α-Nitro-β-naphtoxylessigsäure bildet derbe, blassgelbe Nadeln vom Schmp. 190 bis 191°, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in heisser Essigsäure, Eisessig oder Alkohol. Das bei der Reduction intermediär entstehende Anhydrid bildet weisse Nädelchen vom Schmp. 200—205°, welche in Wasser kaum, schwer in Aether oder kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol oder in kaltem Eisessig löslich sind. Mit Diazoverbindungen reagirt dieses Anhydrid nicht. Die Amidonaphtoxylessigsäure scheidet sich beim Kochen des Anhydrids mit Natronlauge von 40° B. in Form von schwach bräunlich gefärbten, glänzenden Nädelchen ab; dieselben sind in kaltem Wasser mässig, in heissem sehr leicht löslich; Säuren scheiden aus der gut abgekühlten Lösung vorübergehend die freie Amidosäure ab. Die β-Naphtoxylessig-β-sulfosäure entsteht durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Schäffer'sche Säure. (β-Naphtol-β-monosulfosäure). Die Nitroverbindung bildet gelbe Nädelchen, in Wasser leicht löslich. Bei der Reduction mittelst Essigsäure und Eisenfeile bildet sich intermediär das Anhydrid und scheidet sich in Form seines Natronsalzes in schönen, glänzenden Blättchen ab, von der Zusammensetzung: $C_{10}H_5(SO_3Na)\left\langle\begin{array}{l}O - CH_2\\ \qquad\quad |\\ NH-CO\end{array}\right.$.

Beim Kochen mit Natronlauge (40° B.) verwandelt sich dieses in das α-amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosaures Natron; dasselbe ist in Form eines undeutlich krystallinischen Pulvers erhalten worden.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Inhaltsangabe zu No. 18.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Referate.

Seite

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Organische Chemie.

Physiologische Chemie.

Analytische Chemie.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bericht über Patente.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Sitzung vom 23. November 1891.

Vorsitzender: Hr. A. W. von Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Gram, Johan, } Berlin.
Hosch, Erich von, } Berlin.
Bondzyński, Dr. St., Zürich.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Spalteholz, Dr. med. W., Liebigstr. 13,
Beyer, H. Rudolf, Salomonstr. 18,
Arnhold, Fritz, Pfaffendorferstr. 13, } Leipzig (durch E. Drechsel und H. Welzel);
Rothmund, Victor, Ottostr. 8, München (durch G. Krüss und Ferd. Tiemann);
Walker, W. H., Lotzestr. 1,
Rung, Dr. F., Weenderstr. 48,
Gärtner, Fr., Jüdenstr. 36,
Lührig, H., Kurze Geismarstr. 2,
Kuthe, M., Jüdenstr. 13,
Kerkhoff, Fr., Barfüsserstr. 17, } Göttingen (durch O. Wallach und Fr. Heusler);
Albert Robert, Buckenhoferstr. 44,
Schütte, Heinr., Hauptstr. 40,
Keller, Hugo, Theaterplatz 28,
Heiler, Otto, Hauptstr. 19 II,
Stephan, Karl, Schiffstr. 9,
Schilling, Wilh., Schiffstr. 13,
Wege, Wilh., Spitalstr. 43,
Hasse, Fr., Schiffstr. 1,
Wolf, Reinh., Obere Karlstr. 5,
Harris, Charles E., Weisse Herzstr. 4, } Erlangen (durch O. Fischer und M. Busch);
Askenasy, P., Plöckstr. 77, Heidelberg (durch K. Auwers und P. Jacobson);

Auerbach, Friedr., Dubke, Hans, Goldschmidt, Oscar, Kirchner, Leopold, Schubert, Paul,	chem. Universitäts-Laboratorium Breslau (durch Dr. Ladenburg und F. B. Ahrens);
Boeckler, August, Seeligmann, Fritz,	Maxstr. 4, Würzburg (durch W. Wislicenus und R. Stahel);
Curtius, Richard S., Meyer, Paul, Hertz, Johann, Crossley, A. W.,	chem. Universitäts-Laboratorium Würzburg (durch E. Fischer und J. Tafel);

Küttner, Dr. S., Senckenbergstr. 11, Frankfurt a/M. (durch H. Becker und G. Popp);

Carlson, Max, Turnerstr. 11. Schramm, Otto, Reitzensteinerstr. 17, Schmitz, Jacob, Thalstr. 15, Beil, Albert, Albertstr. 22, Bucherer, Hans, Carolinenstr. 26, Neumeister, Albrecht, Hohestr. 52, Massot, Wilhelm, Brandvorwerkstr. 39,	Leipzig (durch R. Behrend und J. Stobbe);

Emicke, Prof. F., techn. Hochsch., Graz (durch Zd. H. Skraup und H. Schrötter);

Buchet, Charles, 7 rue de Jouy, Paris (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);

Neville, F. H., Sidney College, Cambridge (Engl.) (durch S. Ruhemann und S. Gabriel);

Paul, Carl, Jacobstr. 23, Schwärzle, Franz, Hirschgraben,	Aachen (durch A. Classen und Fr. Kehrmann).

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Professor Dr. A. Michaelis aus Rostock.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer: I. V.
A. W. von Hofmann.	W. Will.

Mittheilungen.

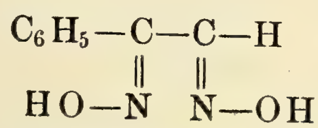
565. A. Russanow: Ueber die Phenylglyoxime und ihre Umwandlungsproducte.

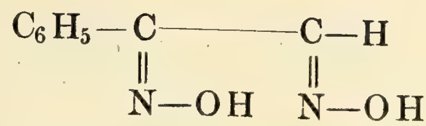
(Eingegangen am 4. November; mitgetheilt von Hrn. W. Will.)

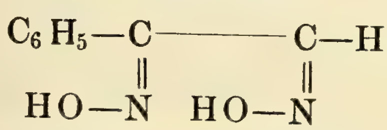
Während die Diphenylglyoxime, die bekannten Benzildioxime, als die ersten Körper, bei welchen eine neue Art von Stereoisomerie aufgefunden wurde, recht gut untersucht sind und in den drei für symmetrische Dioxime möglichen Configurationen existiren, war die Frage bisher noch offen, ob das bisher einzig bekannte Monophenylglyoxim ebenfalls in verschiedenen Stereoisomeren zu bestehen vermöchte.

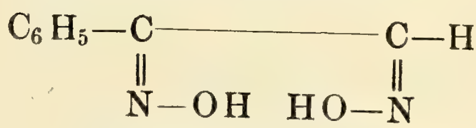
Der Lösung dieser Aufgabe habe ich mich auf Veranlassung von Prof. A. Hantzsch unterzogen.

Vom Monophenylglyoxim wären, wie von jedem asymmetrischen Dioxim, vier Isomere denkbar. Dieselben würden durch die folgenden Configurationen, und entsprechend der von A. Hantzsch vorstehend eingeführten Nomenclatur durch die folgenden Bezeichnungen zu unterscheiden sein:

1. 
Phenyl-Antiglyoxim.

2. 
Anti-Phenyl-Amphiglyoxim.

3. 
Syn-Phenyl-Amphiglyoxim.

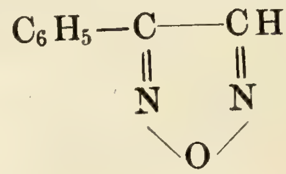
4. 
Phenyl-Synglyoxim.

Freilich war es schon nach den bisher bekannten Thatsachen über die Existenzfähigkeit bestimmter Configurationen fraglich, oder vielmehr sogar unwahrscheinlich, dass alle 4 Formen wirklich isolirt werden konnten.

Thatsächlich sind als gut charakterisirte Isomere nur zwei verschiedene Phenylglyoxime aufgefunden worden, welche ausserdem einander sehr ähnlich sind; die Existenz eines dritten Isomeren kann zwar nicht direct bewiesen, wohl aber indirect mit ziemlicher Sicherheit vermuthet werden, während für das Vorhandensein einer vierten Form bisher keinerlei Anhaltspunkte gewonnen werden konnten.

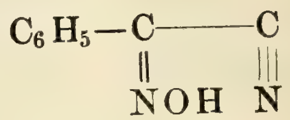
In naher Beziehung zu den Oximen des Phenylglyoxals stehen noch zwei andere, neu aufgefundene Substanzen, welche sich aus jenen unter gewissen Umständen bilden und für deren Configurationsbestimmung von Wichtigkeit sind. Dieselben seien deshalb bereits an dieser Stelle erwähnt. Sie enthalten 1 Molekül Wasser weniger, als die Glyoxime, und sind also unter einander isomer, indess nicht stereoisomer, sondern structurisomer; diese beiden Verbindungen von der Formel $C_8H_6N_2O$ sind:

Phenylazoxazol (Phenylfurazan)



und

Oxim des Benzoylcyanids (Nitril der Phenyloximidoessigsäure)



Die Beziehungen zwischen den zwei (bezw. drei) Phenylglyoximen und dem Phenylazoxazol bez. dem Oxim des Benzoylcyanids lassen sich kurz folgendermaassen darstellen:

Von den beiden wirklich isolirbaren Oximen stellt das bisher einzig bekannte die in neutralen Lösungen und überhaupt im Allgemeinen beständige Form dar, welche völlig rein bei 168° schmilzt. Aus ihm erhält man durch trockene Salzsäure eine zwar in saurer Lösung stabile, aber im Allgemeinen sehr unbeständige Form, welche erst bei 180—181° schmilzt und sich so leicht nicht nur durch chemische Mittel, sondern auch durch indifferente Flüssigkeiten in jenes niedriger schmelzende Oxim zurückverwandelt, dass man beide Oxime ohne Berücksichtigung der bei derartigen Stereoisomeren häufig beobachteten Labilität kaum für gesonderte Isomere, sondern nur für verschiedene Modificationen ansprechen würde. Auch haben sich verschiedene Derivate derselben bisher nicht darstellen lassen; man erhält z. B. nicht nur durch Acetylchlorid, sondern auch durch Essiganhydrid aus beiden identische Producte. Aus diesem Grunde war es auch nicht möglich, die Configuration derselben direct zu bestimmen. So verwandeln sich beide Oxime unter denselben Bedingungen erst in Phenylazoxazol und dann in das Oxim des Benzoylcyanids. Aber alsdann lässt sich wenigstens sicher nachweisen, dass vor der Bildung des Phenylazoxazols das höher schmelzende Oxim zuerst in das niedriger schmelzende übergeht, dass dieses also dem inneren Anhydrid näher steht, als jenes. Ferner lässt sich aus der alkalischen Lösung beider Oxime durch Fällen mit Kohlendioxyd unter 0° ein Niederschlag erzeugen, welcher neben grossen Mengen von Phenyl-

azoxazol und kleinen Mengen des Oxims vom Schmelzpunkt 168° eine Substanz enthält, die sich von beiden bisher besprochenen Oximen durch die ausserordentliche Leichtigkeit, sich zu Phenylazoxazol zu anhydrisiren, deutlich unterscheidet. In dieser ist, wenn auch nicht in reinem Zustande, das dritte Phenylglyoxim enthalten. Auf Grund dieser Thatsachen und unter Berücksichtigung gewisser an anderen Oximen gemachten Beobachtungen ist die

Configuration der Phenylglyoxime

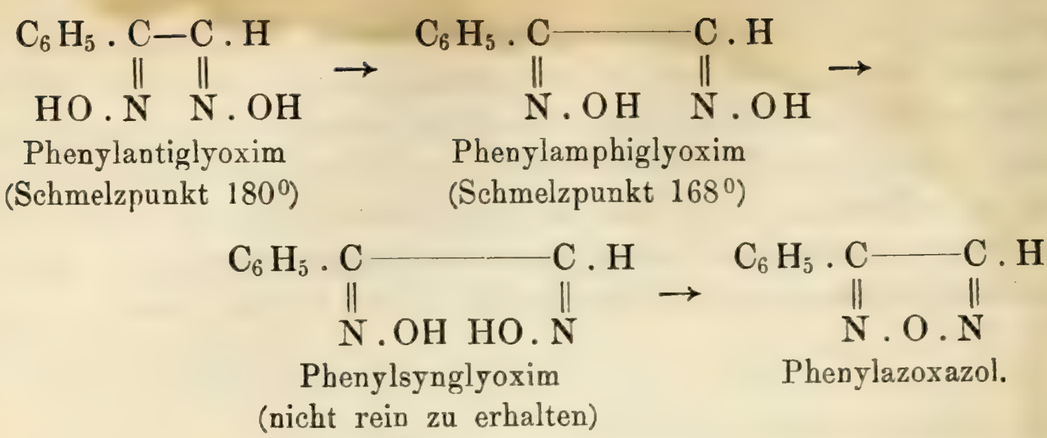
mit einiger Wahrscheinlichkeit zu bestimmen.

Das zuletzt erwähnte, sehr unbeständige und kaum isolirbare Oxim wird wegen der grossen Neigung, sich intramolecular unter Austritt von Wasser in Phenylazoxazol zu verwandeln, wohl mit demselben Rechte die Configuration (4) des Phenylsynglyoxims besitzen, mit welchem man dem bisher γ- oder ββ- genannten Benzildioxim die Configuration des Diphenylsynglyoxims zuerkennt:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-C & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ N.OH & & HO.N \end{array} = H_2O + \begin{array}{ccc} C_6H_5-C & \text{——} & C-H \\ \| & & \| \\ N & -O- & N \end{array}.$$

Von den beiden anderen, im freien Zustande viel beständigeren Oximen dürfte wohl keines von beiden der Configuration (3) entsprechen, d. i. die Gruppe $\begin{array}{c} -C-H \\ \| \\ HO-N \end{array}$ enthalten. Denn diese letztere räumliche Anordnung ist bisher nur bei den aromatischen Aldehyden, nie aber bei den fetten Aldehyden im freien Zustande beobachtet worden; sie ist also jedenfalls sehr unbegünstigt.

Somit werden diese beiden an sich beständigen Phenylglyoxime nicht die Configuration $\begin{array}{c} C(NOH)-C-N \\ \| \\ HO-N \end{array}$ enthalten, sondern den Formeln 1 und 2 mit den Configurationen $\begin{array}{c} C(NOH)-C-H \\ \| \\ N-OH \end{array}$ entsprechen. Da nun ferner, wie oben angeführt, das Oxim vom Schmelzpunkt 180° erst in das vom Schmelzpunkt 168° übergehen muss, ehe durch Vermittelung des äusserst labilen Synglyoxims Phenylazoxazol entstehen kann, so wird das Oxim vom Schmelzpunkt 168° dem Synglyoxim ähnlicher configurirt sein, als das Oxim vom Schmelzpunkt 180°; ersteres wird damit zu einem Amphiglyoxim und erhält die Configuration (2), letzteres zum Antiglyoxim von der Configuration (1); der Uebergang der Phenylglyoxime in Phenylazoxazol lässt sich danach folgendermaassen anschaulich machen:



Phenylantiglyoxim (Schmelzpunkt 180°) → Phenylamphiglyoxim (Schmelzpunkt 168°) → Phenylsynglyoxim (nicht rein zu erhalten) → Phenylazoxazol.

Die Beziehungen dieser Körper zum Oxim des Benzoylcyanids sind weniger durchsichtig, aber auch, wenigstens für die Configuration der Phenylglyoxime, weniger wichtig; es genüge vorerst zu erwähnen, dass das Oxim des Benzoylcyanids sowohl aus den beiden Glyoximen durch Vermittelung von Essiganhydrid und Chlorid, als auch aus dem Phenylfurazan durch Vermittelung von Alkali entsteht, also gewissermaassen den stabilen Endzustand der ganzen Reihe darstellt.

Phenylglyoxim ist bisher nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt worden; zuerst von Schramm aus Dibromacetophenon und alkalischem Hydroxylamin [1]) bei gelinder Wärme, welche Reaction von Strassmann später nochmals [2]) untersucht wurde, und sodann bequemer von R. Scholl aus Isonitrosoacetophenon (Benzoylformoxim) und Hydroxylamin [3]). Schramm erhielt es zuerst vom Schmelzp. 152°, Strassmann, welcher zugleich die Identität des aus Monobromacetophenon und Hydroxylamin erhaltenen Productes mit Phenylglyoxim nachwies, vom Schmelzp. 162°. Auf die Producte, welche nach dem Verfahren von Schramm bezw. Strassmann entstehen, wird später eingegangen werden; hier werde nur bemerkt, dass dieselben nur zum kleinsten Theile aus Phenylglyoxim, weitaus überwiegend aber aus dem Oxim des Benzoylcyanids bestehen.

Bequemer und glatter, deshalb auch fast ausschliesslich benutzt und eingehender studirt, ist das Verfahren von R. Scholl. Bei genauer Durchforschung der entstandenen Producte auf ihre Einheitlichkeit, bezw. auf das Vorhandensein stereoisomerer Glyoxime, wurde Folgendes durch viele Versuche festgestellt: Aus Nitrosoacetophenon, bezw. dessen nach Claisen bereitetem Natriumsalz entsteht beim Stehenlassen mit alkalischem oder neutralem Hydroxylamin in wässriger Lösung nach dem Ansäuern fast stets eine unscharf, meist

[1]) Diese Berichte XVI, 2186.

[2]) Diese Berichte XXII, 419.

[3]) Diese Berichte XXIII, 3503.

zwischen 150—170° schmelzende Fällung, welche zwar ganz vorwiegend aus Phenylamphiglyoxim besteht, sich aber doch nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol reinigen lässt. Bemerkenswerth ist ferner, dass der Schmelzpunkt des direct gefällten Oxims um so höher lag, je stärker die zur Fällung verwandte Säure war, und um so tiefer lag, je schwächer die letztere war; so erhielt man durch Salzsäure meist eine gegen 170°, durch Essigsäure eine gegen 160° und durch Kohlensäure eine schon unter 150° schmelzende Substanz. Die den Schmelzpunkt herabdrückenden Begleiter des Glyoxims bestehen, wie später erkannt wurde, aus Phenylazoxazol oder aus Phenyloximidoacetonitril ($C_6H_5 . CNOH . CN$) und können durch Auswaschen mit Benzol oder Chloroform entfernt werden.

Antiphenylamphiglyoxim, $\begin{array}{ccc} C_6H_5-C & — & C.H \\ \| & & \| \\ N.OH & & N.OH \end{array}$, erhält man am besten rein nach folgender Vorschrift: 1 Mol. Natrium-Isonitrosoacetophenon, 1 Mol. salzsaures Hydroxylamin und 1 Mol. Natronhydrat werden in wässriger Lösung mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Man fällt hierauf mit Essigsäure, wäscht den getrockneten Niederschlag mit Chloroform aus, und krystallisirt aus Aether um. Das so gewonnene Oxim besitzt bereits den constanten Schmelzpunkt 168°, ist aber nur undeutlich krystallinisch, und wird aus der alkoholischen Lösung mit Wasser ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Nädelchen von gleichem Schmelzpunkte gefällt.

	Ber. für $C_8H_8O_2N_2$	Gefunden
N	17.07	17.21 pCt.

Dieses Oxim ist mit dem von Schramm und Strassmann erhaltenen in allen wesentlichen Stücken identisch, und braucht daher nicht im Einzelnen beschrieben zu werden. In Aether, Alkohol ist es leicht, in Benzol und Chloroform so gut wie gar nicht löslich. Dass die genannten Autoren den Schmelzpunkt schon bei 162° gefunden haben, beruht jedenfalls darauf, dass es sich allerdings auch nach meinen Beobachtungen in nicht ganz reinem Zustande, namentlich aber stets nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, bei dieser Temperatur verflüssigt. Diese Depression des Schmelzpunktes wird, wie später besprochen werden soll, dadurch hervorgerufen, dass dieses Phenylglyoxim schon beim Kochen mit Wasser langsam in Phenylazoxazol bezw. das Oxim des Benzoylcyanids übergeht, und daher leicht von einer Spur desselben verunreinigt wird.

Phenylantiglyoxim, $\begin{array}{cc} C_6H_5 . C & — C . H \\ \| & \| \\ HO . N & N . OH. \end{array}$

Schon die oben erwähnte Thatsache, dass aus stark saurer Lösung ein Phenylglyoxim von etwas höherem Schmelzpunkte als 168° er-

halten wird, deutete darauf hin, dass neben der eben erwähnten noch eine zweite, und zwar in sauren Flüssigkeiten stabilere Form existiren möchte. Dem ist in der That so. Löst man Phenylglyoxim vom Schmelzpunkt 168° in absolutem Aether, und leitet trocknes Salzsäuregas ein, so fällt fast augenblicklich ein krystallinisches Chlorhydrat aus. Dasselbe ist an trockner Luft und auch im Exsiccator über Aetzkalk beständig, verliert aber an feuchter Atmosphäre ziemlich rasch seine Salzsäure, wobei die vorher glänzenden Krystalle trübe werden und schliesslich zu einem Pulver zerfallen. Dasselbe besitzt, wenn vollständig salzsäurefrei, den Schmelzpunkt 180°. Zufolge der Analyse ist es ebenfalls ein Phenylglyoxim.

	Ber. für $C_8H_8N_2O_2$	Gefunden
N	17.07	17.15 pCt.

Dasselbe hochschmelzende Glyoxim entsteht auch direct und glatt aus Isonitrosoacetophenon und salzsaurem Hydroxylamin in wässrig-alkoholischer Lösung; es krystallisirt in diesem Falle langsam in gut ausgebildeten, ebenfalls scharf bei 180° schmelzenden Prismen.

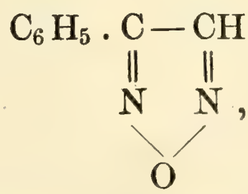
Dieses in sauren Lösungen beständige Oxim geht jedoch äusserst leicht schon durch die meisten indifferenten Lösungsmittel in das Oxim vom Schmelzpunkt 168° über. Nur aus absolutem Aether lässt es sich unverändert umkrystallisiren. Dagegen besitzt schon die durch Wasser aus alkoholischer Lösung in der Kälte gefällte Substanz Schmelzpunkt und Eigenschaften des Amphiglyoxims, und dem entsprechend die aus heissem Wasser umkrystallisirte Substanz den Schmelzpunkt 161—162° des unreinen Oxims.

Die an sich schon sehr geringe, fast nur durch Differenz der Schmelzpunkte sich äussernde Verschiedenheit der beiden Oxime geht bei ihrer Ueberführung in Derivate völlig verloren. Speciell erhält man aus beiden durch Essiganhydrid, selbst bei 0°, nur ein und dasselbe Diacetat $C_6H_5 . C(NOCOCH_3) . CH(NOCOCH_3)$. Das niedriger schmelzende Oxim löst sich beträchtlich leichter in dem Anhydrid; das gebildete Acetat krystallisirt erst nach völliger Lösung. Das höher schmelzende Oxim löst sich unter gleichen Bedingungen nur theilweise, wird aber schon im festen Zustande in das Acetat umgewandelt. In beiden Fällen sind aber dieselben schön ausgebildeten, ziemlich grossen und sehr stark lichtbrechenden Prismen vom Schmelzpunkt 92° entstanden. Die vollständige Analyse erwies, dass ein Diacetat vorlag:

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_4N_2$	Gefunden		
C	58.06	57.73	—	pCt.
H	4.83	4.93	—	»
N	11.29	—	11.30	»

Dieses Phenylglyoximdiacetat, welches in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Aether, leicht löslich ist, und dessen

Configuration nicht bestimmt werden konnte, ist an sich recht beständig; es kann aus warmem verdünnten Alkohol unverändert umkrystallisirt werden, und spaltet sich selbst durch kochendes Wasser nur langsam, aber nicht in Essigsäure und Phenylglyoxim, sondern in Essigsäure und Phenylazoxazol; jedenfalls zerfällt das regenerirte Glyoxim unter diesen Bedingungen spontan in Wasser und sein inneres Anhydrid (Furazan). Ueberhaupt kann das Acetat nicht mehr in Phenylglyoxim verwandelt werden; in Berührung mit Sodalösung verflüssigt es sich zunächst: das so entstandene Oel wurde der Carbonatlösung mit Aether entzogen und durch seine grosse Flüchtigkeit mit Wasserdampf, seinen Schmelzpunkt und seine Unlöslichkeit in kalten verdünnten Alkalien als Phenylazoxazol erkannt. Beim längeren Verweilen in der Sodalösung verschwindet das Oel wieder: das in Lösung gegangene Product wurde, durch Essigsäure krystallinisch gefällt, als das Oxim des Benzoylcyanids erkannt. Natronlauge verseift das Diacetat noch rascher, liefert aber, da das Phenylazoxazol durch ätzende Alkalien sehr leicht in das letzt erwähnte Nitriloxim umgewandelt wird, überhaupt nur dieses einzige Zersetzungsproduct. — Durch diese Versuche ist also dargethan, dass durch Verseifung des Phenylglyoximdiacetates zuerst Phenylazoxazol und dann erst das Nitril der Phenyloximidoessigsäure entsteht.

Phenylazoxazol (Phenylfurazan), 

bildet sich, wie bereits erwähnt werden musste, aus den bisher besprochenen Verbindungen auf verschiedene Weise: aus Phenylglyoximdiacetat beim Stehen mit Sodalösung, bis sich alles verflüssigt hat, sowie beim Destilliren des Acetates oder der freien Oxime mit Wasserdampf, indess nur langsam und unvollständig; denn das Azoxazol geht hierbei, obgleich es fertig gebildet ausserordentlich flüchtig ist, doch immer nur in kleinen Mengen mit dem Wasser über, während stets noch viel unverändertes Glyoxim im Rückstande bleibt. Auch das von Strassmann als unverändertes Phenylglyoxim angesprochene Sublimat ist faktisch Phenylazoxazol. Die beste Darstellungsmethode, deren Erklärung indess erst weiter unten gegeben werden kann, ist folgende: Man fällt die alkalische Lösung des Phenylglyoxims mit Kohlensäure, extrahirt den Niederschlag mit Chloroform, und erhält so etwa 30 pCt. Phenylazoxazol. Der in Chloroform unlösliche Theil wird in möglichst wenig kaltem Essiganhydrid gelöst, und in dieser Lösung mit Natron so lange behandelt, bis Alles erstarrt; diese etwa weitere 40 pCt. betragende Partie ist ebenfalls Anhydrid; der in Lösung gegangene Rest besteht aus dem Oxim des Benzoylcyanids.

Phenylazoxazol ist eine nicht nur mit Wasserdampf, sondern sogar bereits bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich flüchtige Substanz von entfernt zimmtähnlichem Geruch und dem Schmelzpunkt 30°.

Sie ist in Wasser nicht löslich, aber im Unterschiede von den Phenylglyoximen fast in jedem Verhältniss in Aether, Chloroform und Benzol, verflüchtigt sich aber auch beim Verdunsten dieser Lösungen in hohem Grade. Am besten krystallisirt sie aus verdünntem Alkohol, und zwar in Gestalt federartiger Nadeln. Gegen Säuren ist Phenylazoxazol sehr beständig; es wird selbst von concentrirter Schwefelsäure unverändert aufgenommen. Dagegen wird es von alkalischen Flüssigkeiten zwar als solches nicht gelöst, aber mehr oder minder leicht in das sogleich zu besprechende isomere Oxim des Benzoylcyanids verwandelt.

Die Analyse ergab wohl wegen der grossen Feuchtigkeit der Substanz keine scharf stimmenden Zahlen:

Berechnet		Gefunden		
für $C_8H_6N_2O$		I.	II.	
C	65.75	65.08	—	pCt.
H	4.11	4.46	—	»
N	19.17	—	19.19	»

Oxim des Benzoylcyanids (Phenyloximidoacetonitril), $C_6H_5 . CNOH . CN$.

Diese dem Phenylazoxazol isomere Verbindung entsteht ebenfalls auf verschiedene Weise; doch kann ihre Bildung in den meisten Fällen auf die vorherige Entstehung dieses Anhydrids und dessen nachherige Zersetzung durch alkalische Flüssigkeiten zurückgeführt werden. Das in kalten Alkalien unlösliche Azoxazol wird bei gelindem Erwärmen nicht nur von Natron, sondern auch von Soda aufgenommen; diese Lösung enthält nunmehr das Natronsalz des Oxims und lässt dasselbe durch Essigsäure bereits in reinem Zustande ausscheiden.

Phenyloximidoacetonitril wird aber auch, und zwar am bequemsten, direct aus Phenylglyoxim erhalten; auffallender Weise aber nicht, wie man erwarten sollte, durch Alkalien, sondern nur durch Alkalicarbonate.

Während die Lösung des Glyoxims in Aetzalkalien beim Kochen bis auf eine spurenweise Zersetzung unverändert bleibt, also beim Ansäuern das ursprüngliche Oxim, nur von dem etwas niedrigeren Schmelzpunkte von 162°, zurückbildet, und erst bei anhaltendem Sieden langsam in das Nitril übergeht, giebt die auf gleiche Weise behandelte Lösung in Soda viel leichter das Nitriloxim. — Weiter werde daran erinnert, dass das Diacetat des Phenylglyoxims sich durch überschüssige Alkalien ebenfalls zu dieser Verbindung verseift. Schliess-

lich ist aber zu bemerken, dass das Hauptproduct der Reaction zwischen Dibromacetophenon und Hydroxylamin in alkalischer Lösung nicht Phenylglyoxim, sondern vielmehr das von Schramm und Strassmann übersehene Oxim des Benzoylcyanids darstellt. Bei Wiederholung dieser Versuche wurde Folgendes gefunden:

1 Mol. krystallisirtes Dibromacetophenon, etwas mehr als 2 Mol. salzsaures Hydroxylamin und etwas mehr als 6 Mol. Natron wurden in wässrig alkoholischer, klarer Lösung bei 50—60° etwa 10 Stunden lang stehen gelassen; alsdann war der Geruch nach Dibromid verschwunden. Beim Verdampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser krystallisirten zunächst, indess nur in einer Menge von etwa 4 pCt. des angewandten bromirten Acetophenons, feine, gelbe Nädelchen vom Schmp. 98°, welche kein Brom, wohl aber Stickstoff enthielten, sich in Alkalien nicht lösten, aber wegen der geringen Quantität nicht näher untersucht werden konnten. Das Filtrat wurde angesäuert, ergab einen sehr starken Niederschlag und wurde alsdann nochmals mit Aether ausgezogen. Die aus beiden Partien vereinigten Producte wurden nach dem Trocknen mit Chloroform ausgewaschen und hinterliessen hierbei allerdings fast reines Phenylamphiglyoxim vom Schmp. 167°, indess nur in einer Ausbeute von 3—4 pCt. vom Gewichte des ursprünglichen Dibromacetophenons (7—8 pCt. der Theorie); die Hauptmasse, nämlich etwa 25 pCt. (rund 50 pCt. der Theorie) erwies sich als das Nitriloxim, und ward aus kochendem Wasser völlig rein erhalten. Wahrscheinlich haben Schramm und Strassmann diese Verbindung wegen ihrer Leichtlöslichkeit in Chloroform und Benzol übersehen.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	65.75	65.24	—	pCt.
H	4.11	4.35	—	»
N	19.37	—	19.40	»

Das Oxim des Benzoylcyanids ist nicht nur in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sondern auch in heissem Wasser leicht und ohne jede Zersetzung löslich.

Es krystallisirt in dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 128° und ist im Unterschiede vom isomeren Phenylazoxazol mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, geruchlos und in kalter und heisser Natronlauge unverändert löslich. Ueberhaupt zeichnet es sich durch grosse Beständigkeit aus. Selbst beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Salzsäure verseift es sich nicht, und nur durch andauerndes Erhitzen mit concentrirter Natronlauge geht es unter Ammoniakentwicklung über in die zugehörige Phenyloximidoessigsäure, $C_6H_5.C(NOH).COOH$.

Der aus der angesäuerten Flüssigkeit erhaltene Aetherauszug hinterliess zuerst eine sehr leicht lösliche und schwierig krystallisirende

Säure vom Zersetzungspunkt 127°; dieselbe verwandelte sich aber beim Umkrystallisiren aus Wasser in eine schwerer lösliche und gut krystallisirende Säure vom Zersetzungspunkt 145°. Es war also aus dem Nitriloxim zuerst die im freien Zustande labile Configuration

C_6H_5—C—COOH
‖
HO—N

gebildet, welche sich aber, wie bekannt, allmählich in die stabile Configuration

C_6H_5—C—COOH
‖
N—OH

umlagerte.[1])

Da indessen durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, dass diese letztere zwar im freien Zustande stabil, aber in alkalischer Lösung labil ist, und beim Kochen damit in die erstere Configuration übergeht, so lässt sich aus der Entstehung derselben aus dem Nitriloxim durch kochendes Alkali nicht etwa ein Beweis dafür herleiten, dass dieses Oxim auch die entsprechende Raumformel

C_6H_5—C—CN
‖
HO—N

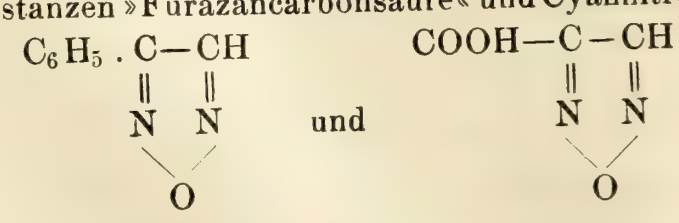
besitze; die Frage nach seiner Configuration bleibt vielmehr noch offen. Als Oxim lässt sich die Verbindung auch acetyliren.

Das Acetat $C_6H_5 . C(NO . COCH_3) . CN$ entsteht nicht durch Acetylchlorid, sondern erst durch Kochen mit Essiganhydrid. Die so erhaltene Lösung erstarrt im Exsiccator zu Blättchen vom Schmelzpunkt 68°, welche aus verdünntem Alkohol bei freiwilliger Verdunstung in gut ausgebildeten rhombischen Krystallen erhalten, von allen üblichen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen und durch Natron zu dem ursprünglichen Oxim verseift werden.

	Ber. für $C_{10}H_8O_2N_2$	Gefunden
N	14.89	14.86 pCt.

Dasselbe Acetat des Nitriloxims entsteht übrigens auch aus beiden Phenylglyoximen sowohl durch Kochen mit Essiganhydrid, — wobei das ursprünglich gebildete Diacetat zersetzt wird —, als auch durch Behandlung mit Acetylchlorid. Nur ist es im letzteren Falle durch harzartige Zersetzungsproducte verunreinigt und krystallisirt deshalb nur schwierig und unvollständig.

Die Beziehungen zwischen dem Phenylazoxazol und dem Oxim des Benzoylcyanids erinnern ausserordentlich an die der von Wolff studirten analogen Substanzen »Furazancarbonsäure« und Cyannitrosoessigsäure[2]).



[1]) Diese Berichte XXIV, 41.

[2]) Ann. Chem. Pharm.

Beide Derivate des Azoxazols sind zwar gegen Säuren, nicht aber gegen Alkalien beständig, sondern verwandeln sich hierbei sehr leicht in die isomeren Oxime von Nitrilen: $C_6H_5 . CNOH . CN$ und $COOH . CNOH . CN$. Auch die beiden letzteren Substanzen ähneln sich unter einander durch eine geradezu überraschende Beständigkeit, und speciell dadurch, dass sie trotz ihrer Nitrilnatur nur schwierig zu den entsprechenden Säuren $C_6H_5 . CNOH . COOH$ und $COOH . CNOH . COOH$ verseift werden. Wie sich der besonders auch vom stereochemischen Gesichtspunkte aus nicht ganz einfache Uebergang des Azoxazolringes in Nitriloxim, also von $\begin{array}{c} -C-CH \\ |\quad\ \| \\ N\quad N \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$ in $\begin{array}{ll} -C & -\!\!\!-C \\ \| & \ \ ||| \\ NOH & N \end{array}$ vollzieht, das muss durch eingehendere Versuche aufgeklärt werden. Jedenfalls zeigt aber die sehr geringe Beständigkeit der beiden Azoxazolderivate und die im Gegensatze hierzu recht beträchtliche Stabilität des Diphenylazoxazols, dass dieser Ring an sich ein Gebilde von grosser Spannung ist und seine Atome anders zu gruppiren bestrebt, dass er aber vor dieser Umlagerung dann geschützt wird, wenn auch hier beide beweglichen Wasserstoffe durch Phenyl, oder wohl im Allgemeinen durch unbewegliche Kohlenwasserstoffradicale ersetzt sind.

Phenylsynglyoxim $\begin{array}{ll} C_6H_5.C & \!\!-\!\!-\!\!-\!\!-C.H \\ \qquad\ \ \| & \qquad \| \\ \quad N.OH & HO.N. \end{array}$

Es ist schon oben berührt worden, dass einige Beobachtungen beim Uebergange des gewöhnlichen Phenylglyoxims in Phenylazoxazol auf die intermediäre Bildung eines dritten isomeren Phenylglyoxims hinzudeuten schienen. Sicher war jedenfalls, dass die beiden Oximhydroxyle, ehe sie unter Wasseraustritt mit einander reagiren, also ehe Phenylazoxazol gebildet wird, die einander zugewandte Stellung einnehmen müssen, und es fragte sich nur, ob man diesen Zustand des monophenylirten »Synglyoxims« ebenso festzuhalten vermag, wie bei dem Diphenylglyoxim. Allerdings mussten hier die Chancen zur Isolirung des freien Oxims schon deshalb bedeutend ungünstiger liegen, als dort, weil ja schon die beiden anderen Configurationen ausserordentlich leicht in einander übergehen, und zweitens auch deshalb, weil dieses Oxim dazu noch die im freien Zustande höchst unbegünstigte räumliche Gruppirung $\begin{array}{c} -C-H \\ \| \\ HO-N \end{array}$ enthält. In der That ist dieses Synglyoxim auch in reinem Zustande nicht zu isoliren; trotzdem lassen sich aber die unten mitgetheilten Beobachtungen über das

Verhalten der Phenylglyoxime in alkalischer Lösung und ihren Uebergang in Phenylazoxazol nur dann befriedigend erklären, wenn man folgende Annahmen macht.

Während in saurer Lösung die Configuration des Phenylantiglyoxims die stabile ist, ist gerade umgekehrt in alkalischer Lösung die entgegengesetzte Configuration des Phenylsynglyoxims einzig beständig. Gleichviel also von welchem Oxim man ausgeht, das Natronsalz besitzt stets die Raumformel

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 - C & \text{———} & C - H \\ \| & & \| \\ N\,.\,ONa & & NaO\,.\,N \end{array}$$

. Das freie Synglyoxim ist aber, entsprechend den obigen Ausführungen, ausserordentlich labil und zersetzt sich in zweierlei Sinne: erstens unter intramolecularem Wasseraustritt zu Phenylazoxazol, und zweitens unter intramolecularer Umlagerung der Wasserreste, zu einem der bereits bekannten Phenylglyoxime. Erstere Reaction erfolgt mehr oder minder spontan bei der Abscheidung des Oxims aus reinem Natronsalz, letztere, wie üblich, unter dem Einflusse von Säuren, welche ja mit Vorliebe Stereoisomere in einander überführen. — Um nun auf das thatsächliche überzugehen, so wird zunächst dadurch, dass das Phenylglyoxim auch in heisser alkalischer Lösung recht beständig ist, bewiesen, dass sich das Natronsalz des Phenylglyoxims in diesem Zustande nicht zu Phenylazoxazol anhydrisirt. Wird aber die alkalische Lösung mit Salzsäure übersättigt, so lagert sich unter derem Einflusse das in Freiheit gesetzte Phenylsynglyoxim sofort um, und zwar bei geringerem Ueberschusse der Säure vorwiegend zum Amphiglyoxim vom Schmelzpunkt 168°, bei Anwesenheit grösserer Mengen zum Theil auch zum Antiglyoxim vom Schmelzpunkt 180°; denn die Schmelzpunkte derartiger directer Fällungen liegen meist gegen 170°, und sind um so höher, je saurer die Flüssigkeit war, in der sie entstanden. Essigsäure fällt zwar ebenso vollständig, wirkt aber als schwächere Säure weniger energisch: das Synglyoxim geht nur in das Amphiglyoxim über, und ein Theil desselben scheint sich sogar der Umlagerung zu entziehen und sich spontan in Phenylazoxazol zu verwandeln; denn die aus essigsaurer Lösung erhaltenen Fällungen schmelzen tiefer (meist gegen 160°) und lassen mit Chloroform eine kleine Menge von Phenylazoxazol extrahiren. Besonders frappant und beweisend für die obige Annahme ist aber das Verhalten der alkalischen Lösung gegen Kohlensäure; wenn die obigen Voraussetzungen richtig waren, so sollte hierbei die Configuration des Synglyoxims am meisten vor der Umlagerung geschützt bleiben, es sollte am meisten Phenylazoxazol gebildet und vielleicht sogar zum Theil das freie Synglyoxim erhalten werden.

Die betreffenden Versuche wurden möglichst genau und annähernd quantitativ ausgeführt: Eine bestimmte Menge von Phenylglyoxim wurde

in Natron gelöst und durch Kohlensäure bei etwa — 10° gefällt, um Umlagerungen thunlichst zu vermeiden. Die so erhaltene Fällung wurde rasch getrocknet, gewogen und alsdann mit Chloroform so lange ausgezogen, als sie noch an Gewicht verlor. Hierbei ging, wie nachgewiesen wurde, kaum etwas Phenylglyoxim, aber sämmtliches Phenylazoxazol in Lösung; seine Menge wurde durch die Gewichtsdifferenz vor und nach dem Extrahiren bestimmt. Der zurückbleibende Theil konnte alsdann als Phenylglyoxim berechnet, bezw. als ein Gemisch isomerer Phenylglyoxime nachgewiesen werden. — So ergab sich aus zwei von einander unabhängigen Versuchsreihen, dass der durch Kohlensäure erhaltene Niederschlag zu 29, bezw. 32 pCt. (34—36 pCt. der Theorie), rund also zu etwa einem Drittel, aus Phenylazoxazol bestand; es ergab sich aber auch weiter, dass der in Chloroform unlösliche Rückstand, und der gerade deshalb weder Phenylazoxazol noch Phenyloximidoacetonitril enthalten konnte, doch im Wesentlichen aus einem von den bisher beschriebenen verschiedenen Phenylglyoxim bestand, welches niedriger schmilzt und sich besonders leicht und unter solchen Bedingungen in Phenylazoxazol umwandelt, unter welchen sich das gewöhnliche Glyoxim nicht anhydrisirt. Der Schmelzpunkt dieses Productes liegt besonders tief, nämlich zwischen 148—154°; löst man es unter Abkühlung in möglichst wenig Essiganhydrid, so erhält man ferner nicht, wie aus den bisher beschriebenen Oximen, das feste Diacetat vom Schmelzpunkt 92°, sondern nur ein nicht erstarrendes Oel, aber ebenfalls von besonders charakteristischem Verhalten. Erhitzt man dasselbe nämlich ohne Weiteres mit Wasser, so geht bereits mit den ersten Tropfen des wässerigen Destillats eine ausserordentlich grosse Menge von Phenylazoxazol über, welche nach einigen Minuten zwar nicht völlig verschwindet, aber doch bis auf diejenigen geringen Quantitäten herabsinkt, welche beim Destilliren des gewöhnlichen Phenylglyoxims oder dessen Acetates unter gleichen Bedingungen gebildet werden. Unterbricht man alsdann die Operation, so sind über 45 pCt. des ursprünglichen Oxims oder über 51 pCt. der theoretisch geforderten Menge — zusammen mit dem bereits in der Fällung direct enthaltenen, durch Chloroform ausgezogenen Drittel also über 80 pCt. des Phenylglyoxims in Phenylazoxazol verwandelt worden — eine Menge, die in Wirklichkeit jedesfalls bis auf 90 pCt. steigen dürfte, weil die Ausbeuten an Azoxazol durch seine Flüchtigkeit erheblich beeinträchtigt werden.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige geringe Rückstand scheint im Wesentlichen aus Zersetzungsproducten des festen Diacetates zu bestehen; denn er liefert wie dieses beim anhaltenden Kochen mit Wasser immer noch kleine Mengen von Phenylazoxazol.

Auch verhält sich das vorliegende ölige Acetylirungsproduct gegen Natron wesentlich anders, als das normale Diacetat. Während dieses

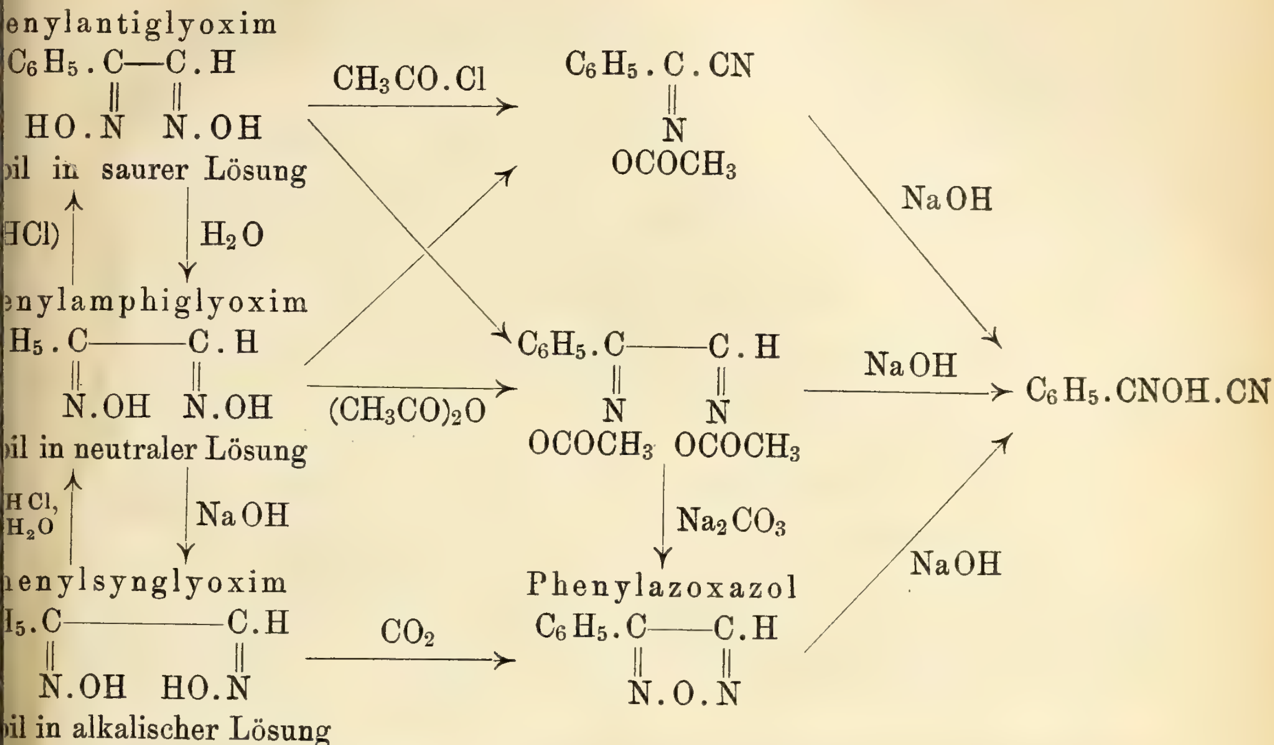
hierbei in Lösung geht, und sich alsdann sofort in das Oxim des Benzoylcyanids verwandelt, ohne das Zwischenproduct des Azoxazols isoliren zu lassen, geht das Oel unter denselben Bedingungen nur zum kleinsten Theil als das eben besprochene Oxim in Lösung, sondern erstarrt beim vorsichtigen Verrühren mit Natronlauge grösstentheils direct zu reinem Phenylazoxazol vom Schmelzpunkt 36°. Von demselben wurde ebenfalls an 50 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Diese Erscheinungen machen es also zur Gewissheit, dass das fragliche Oel im Wesentlichen aus dem Diacetat eines neuen, sich besonders leicht anhydrisirenden Oxim, oder vielleicht sogar bereits aus diesem Anhydrid selbst besteht. Jedesfalls ist damit aber dargethan, dass die durch Kohlensäure aus alkalischem Phenylglyoxim hervorgebrachte Fällung im Wesentlichen aus Phenylazoxazol und aus einem neuen Phenylglyoxim besteht, und zwar, wie aus seinen Reactionen hervorgeht, aus Phenylsynglyoxim. Dass dieses Product nicht rein ist, sondern von etwas gewöhnlichem Oxim begleitet sein muss, ergiebt sich nothwendig daraus, dass eben auch das zur Fällung aus alkalischer Lösung benutzte Kohlendioxyd als Säure umlagernd wirkt, wenn auch entsprechend seiner schwach sauren Natur nur in geringem Maasse. An eine Reinigung, bez. Isolirung des Phenylsynglyoxims war bei seiner ausserordentlichen Empfindlichkeit natürlich nicht zu denken.

Vergleicht man zum Schluss die Monophenylglyoxime mit anderen stereoisomeren Oximen, und speciell mit den Diphenylglyoximen, so fällt überhaupt die geringe Beständigkeit der einzelnen Configurationen, oder richtiger, die grosse Leichtigkeit auf, mit welcher sie sich schon durch geringen Anstoss in einander umwandeln. Stereoisomere Derivate der zwei bezw. drei existirenden Oxime konnten bisher nicht mit Sicherheit erhalten werden, und gleichviel von welchem Oxim man ausgehen mag, in stark sauren Flüssigkeiten ist stets ausschliesslich das Antiglyoxim, in neutraler Lösung das Amphiglyoxim und als Alkaliverbindung das Synglyoxim vorhanden. Die relative räumliche Lage der Oximhydroxyle wird also so leicht verändert, dass alle Configurationen durch blosse Aenderung der Natur des Lösungsmittels in einander übergehen, und dass mit Ausnahme des im freien Zustande beständigsten Amphiglyoxims die übrigen Formen nur schwierig festgehalten werden können. Die Stereoisomerie der Oxime ist hier zwar noch nicht, wie in vielen anderen Fällen, bis auf die einzig vorhandene Configuration verschwunden, wohl aber gewissermaassen im Verschwinden begriffen.

Die folgende Tabelle zeigt, abgesehen von diesen Beziehungen, speciell, wie sich die Oximhydroxyle je nach den äusseren Umständen (figürlich gesprochen) allmählich herumdrehen und wie alle Dioxime

schliesslich demselben stabilen Endproducte, dem Nitriloxim, zustreben: das Antiglyoxim vermittels des Diacetates, das Synglyoxim vermittels des Phenylazoxazols.



Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

---

566. A. Hantzsch und Friedrich Kraft: Ueber das Auftreten von Stereoisomerie bei nicht oximartigen Stickstoffverbindungen.

(Eingegangen am 4. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie aus unseren[1]) und Behrend's[2]) Untersuchungen hervorgeht, ist bei den einfachen Derivaten des Ammoniaks, Hydroxylamins und Phenylhydrazins von der allgemeinen Form $NR_1R_2R_3$ Stereoisomerie oder speciell optische Isomerie bisher nicht aufgefunden worden. Man hat danach bis jetzt keinen Grund, das Auftreten zweier enantiomorpher Configurationen für Complexe von der obigen Form anzunehmen. Da dieser Fall nur dann möglich wäre, wenn die Valenzorte der mit R_1, R_2

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2780 (diese Mittheilungen sind im Autorenregister irrthümlich unter dem Namen von Hrn. Prof. F. Krafft aufgeführt).

[2]) Ann. Chem. Pharm. 257, 203.

und R_3 bezeichneten Radicale mit dem Schwerpunkte des Stickstoffatomes nicht in einer Ebene liegen würden, so hat man aus der obigen Thatsache im Gegentheil zu schliessen, dass Moleküle von der Form $NR_1R_2R_3$, figürlich gesprochen, eine plane Configuration besitzen, bezw. dass ein asymmetrisches dreiwerthiges Stickstoffatom wahrscheinlich nicht in demselben Sinne besteht, wie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, ein Factum, welches übrigens nach den neuesten Entwickelungen A. Werner's »Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz« [1]) zu erwarten war und durch dieselben erklärt wird. Da auch die angeblich isomeren Azoverbindungen gegenüber den Arbeiten Klinger's [2]) und A. Werner's ihre Individualität nicht haben behaupten können, so ist Stereoisomerie bei Stickstoffverbindungen zur Zeit nur für die Classe der Oxime sicher nachgewiesen, und selbst hier, wie bekannt, nicht einmal für alle asymmetrischen Oxime, sondern nur für solche, in welchen ganz bestimmte Radicale an das Kohlenstoffatom der Gruppe C : NOH gebunden sind. Beiläufig bemerkt, ist auch eine Beziehung zwischen geometrisch isomeren Oximen und optisch isomeren Kohlenstoffverbindungen nicht aufgefunden worden. Wenn asymmetrische Ketoxime $X - CNOH - Y$ zu Aminen $X - C\begin{smallmatrix} \diagup H \\ - Y \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$ reducirt werden, so wird das betreffende Kohlenstoffatom asymmetrisch, und es wäre denkbar, obgleich weder nothwendig noch auch nur besonders wahrscheinlich, dass 2 geometrisch isomere Ketoxime hierbei in 2 optisch isomere Amine hätten übergehen können. Allein wie der Eine von uns (Kraft) bereits gefunden hat, entsteht durch Reduction der beiden stereoisomeren Benzilmonoxime ein und dasselbe inactive Diphenyloxyäthylamin,

$$\begin{matrix} H\diagdown & & \diagup H \\ C_6H_5 - C & - & C - C_6H_5 \\ NH_2\diagup & & \diagdown OH \end{matrix} \text{ [3]),}$$

und ebenso zufolge eines zweiten Versuches aus den beiden stereoisomeren *p*-Methoxylbenzophenonoximen, $\begin{matrix} C_6H_4(OCH_3) . C . C_6H_5 \\ \| \\ HO - N \end{matrix}$ und $\begin{matrix} C_6H_4(OCH_3) . C . C_6H_5 \\ \| \\ N - OH \end{matrix}$, welche sich durch besondere Beständigkeit

---

[1]) Vierteljahrsschrift der Züricher Naturforschenden Gesellsch. Bd. XXXVI.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **255**, 310.

[3]) Diese Berichte XXIII, 2784.

auszeichnen, selbst durch vorsichtigste Reduction mit Natriumamalgam bei 0° ein und dasselbe, bisher noch nicht bekannte

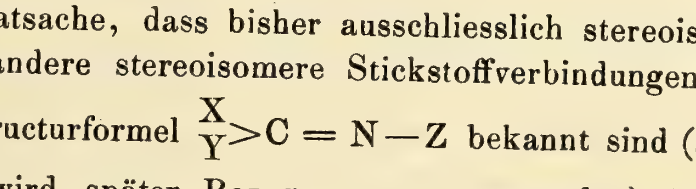
p-Methoxylbenzhydrylamin, $C_6H_4OCH_3-\overset{H}{\underset{NH_2}{C}}-C_6H_5$.

Beide Oxime ergaben die freie Base als ein dickes Oel, welche ebenfalls ölige Platin- und Quecksilbersalze, aber ein gut krystallisirendes schwerlösliches Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 191° bildet. Auch die Acetylderivate der Base aus beiden Oximen besassen identische Krystallform und identischen Schmelzpunkt 159°; die Analyse ergab:

Ber. für $C_{16}H_{17}NO_2$		Gefunden
C	75.26	75.17 pCt.
H	6.68	6.67 »

Vor Allem aber erwies die optische Prüfung der alkoholischen Lösungen beider Basen im Wild'schen Polaristrobometer ihre vollständige Inactivität. Es steht also fest, dass durch Reduction stereoisomerer Ketoxime identische und speciell inactive Amine entstehen.

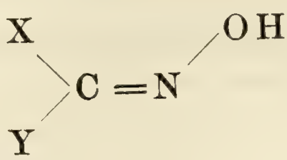
Die Thatsache, dass bisher ausschliesslich stereoisomere Oxime, nicht aber andere stereoisomere Stickstoffverbindungen von der allgemeinen Structurformel $\genfrac{}{}{0pt}{}{X}{Y}{>}C=N-Z$ bekannt sind (auf die einzige Ausnahme wird später Bezug genommen werden) hat bekanntlich V. Meyer und Auwers veranlasst, unmittelbar nach dem Aufgeben ihrer ursprünglich zur Erklärung der isomeren Benziloxime aufgestellten Hypothese von der beschränkten Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome eine andere Theorie aufzustellen, welche der von Hantzsch und Werner zwar im Principe bereits näher steht, aber doch noch nicht unwesentlich von ihr abweicht. Sie suchen die Ursache für diese eben bisher nur an Oximen beobachtete Isomerie in einer ganz besonders merkwürdigen Eigenthümlichkeit ihrer Muttersubstanz, des Hydroxylamins [1]), und stellen dem entsprechend die stereoisomeren Oxime dar durch die räumlich zu denkenden Formeln:



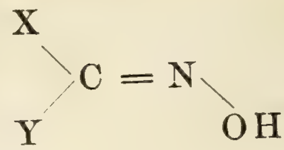
Hantzsch und Werner bringen dagegen die Oxime in Parallele zu den geometrisch isomeren Kohlenstoffverbindungen mit sogenannter

[1]) Diese Berichte XXIII, 2403.

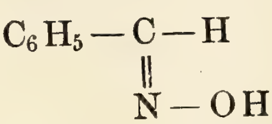
Doppelbindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen (C = C) und erblicken die wesentliche Bedingung für die Existenz der Stereoisomerie bei Oximen in der Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff (C = N), worüber ebenfalls die oben citirte Abhandlung Werner's eine befriedigende Erklärung giebt. Dass die diesen Anschauungen entsprechenden Formeln



und

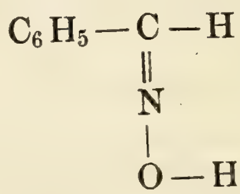


dem gesammten Verhalten der stereoisomeren Oxime besser Rechnung tragen, ist bereits dadurch nachgewiesen, dass sich bei allen für die Ergründung der Configuration entscheidenden Reactionen stets das gesammte Hydroxyl, und nicht nur der Hydroxylwasserstoff betheiligt: der ganze Wasserrest tritt bei der Nitrilbildung der Synaldoxime mit dem ihm benachbarten Aldehydwasserstoff, und bei der Umlagerung der Ketoxime zu Säureaniliden mit dem ihm benachbarten Kohlenwasserstoffradical (X oder Y) in Reaction. Welche der beiden Raumformeln des nunmehr endlich als structuridentisch mit dem gewöhnlichen Benzaldoxim anerkannten Synbenzaldoxims den Zerfall in Wasser und Benzonitril besser ausdrückt:



(Hantzsch und Werner)

oder



(Auwers und V. Meyer)

ist wohl, objectiv betrachtet, nicht zweifelhaft [1]).

---

[1]) Auf meine kurze Kritik (diese Berichte XXIV, 1192) des verunglückten Versuches von Minunni, die Verschiedenheit der Oxime durch Structurisomerie zu erklären, hat derselbe in einer vierzehn Seiten langen Abhandlung der Gazz. chim. (Bd. XIII, S. 192—205) erwidert. Diese Entgegnung bietet keinen Anlass, mich mit ihr eingehend zu beschäftigen. Nur um dieselbe weiteren Kreisen zu charakterisiren, sei hervorgehoben, dass sie beispielsweise die besonders festgestellte fundamentale Thatsache, dass bei symmetrischen Oximen keine Isomerie auftritt, einfach deshalb vernachlässigt, weil sie dieselbe eben nicht zu erklären vermag; sowie dass sie, um die Nitrilbildung der Synaldoxime nicht etwa erklären, sondern nur formuliren zu können, dreier völlig hypothetischer Zwischenproducte bedarf, und zu dieser Papierchemie beinahe eine Seite in Anspruch nehmen muss. — Wenn sich übrigens Hr. Minunni als meinen Schüler betrachtet, so muss ich diese Beziehung darauf reduciren, dass derselbe in meinem Laboratorium nur in die Anfangsgründe der Chemie eingeführt worden ist. A. Hantzsch.

Trotzdem hiernach alle Thatsachen zu Gunsten der ersten Formeln und Anschauungen sprechen, so enthalten dieselben doch auch nach unserer Meinung — wie in Bezug auf die letzte Aeusserung V. Meyer's[1]) bemerkt wurde — nicht den definitiven Beweis für die Richtigkeit unserer Theorie. Derselbe wäre erst geliefert, wenn die nach V. Meyer vorhandene Sonderstellung des Hydroxylamins beseitigt und Stereoisomerie auch noch bei anderen Stickstoffverbindungen von der allgemeinen Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{X}{Y}{>}C=N-Z$ als bei den Oximen aufgefunden werden würde. Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir bereits seit längerer Zeit Versuche angestellt:

Ueber das Auftreten von Stereoisomerie bei verschiedenartigen Körpern mit sogenannter Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff,

nämlich für den Fall, dass in obiger Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{X}{Y}{>}C=N-Z$, erstens $Z = COOH$ bezw. $COOC_2H_5$, zweitens, dass $Z = C_nH_m$ und drittens, dass $Z = NHC_6H_5$ bedeutet.

1. Verbindungen von der Form $\genfrac{}{}{0pt}{}{X}{Y}{>}C=N.COOR$, welche in den beiden allfällig existirenden stereoisomeren Configurationen

$$\begin{array}{c} X-C-Y \\ \quad\;\; \| \\ COOR-N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \qquad \\ N-COOR, \end{array}$$

an die Isomerien der ungesättigten Säuren (Crotonsäuren, Fumar- und Maleïnsäure u. s. w.) erinnern würden, waren zur Zeit des Beginnes dieser Untersuchung noch unbekannt. Einige hierher gehörige Substanzen sind jüngst von Moscheles[2]) auf eine ganz unerwartete Weise erhalten worden, so z. B. die Verbindung $CCl_3.CH=NCOOC_2H_5$, aus Chloralurethan durch Entziehung von Wasser vermittels Säurechloriden in alkalischer Lösung. Auch wir versuchten die Synthese derartiger Substanzen vom Urethan ausgehend, freilich in sofern ohne Erfolg, als derartige Verbindungen bisher nicht entstehen wollten. Trotzdem haben diese zahlreich variirten synthetischen Versuche mit Urethan wenigstens einige mittheilenswerthe Ergebnisse geliefert.

Durch directe Condensation von Urethan mit Ketonen oder Aldehyden entstehen bekanntlich meist Körper von der Form

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{X}{Y}{>}C(NHCOOC_2H_5)_2;$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 264, 116.

[2]) Diese Berichte XXIV, 1803.

dieselben liessen sich aber bis jetzt nicht in die gesuchten Condensationsproducte durch Abspaltung von Urethan überführen. Daher wurde die Darstellung derselben dadurch versucht, dass statt der Ketone die sogenannten Ketonchloride angewandt wurden.

Urethan und Acetophenonchlorid wirken beim Erwärmen zwar unter Abspaltung von Salzsäure auf einander ein, indess nur unter Bildung von Salmiak und öligen, stickstofffreien Substanzen, unter denen sich viel Chlorstyrol befindet. Die Reaction ist danach hier wohl deshalb gescheitert, weil das Acetophenonchlorid bereits vorher in Salzsäure und Chlorstyrol zerfällt, ehe es mit dem Urethan zu dem Körper $\frac{C_6H_5}{CH_3}{>}C = N.COOC_2H_5$ zusammenzutreten vermag. Um daher zunächst festzustellen, ob Urethan und Ketonchloride überhaupt zu Körpern mit der Gruppe $=NCOOC_2H_5$ condensirt werden können, studirten wir die Reaction zwischen Urethan und Benzophenonchlorid, welch' letzteres einfacher als nach der bisherigen Vorschrift [1]) durch Erwärmen des Ketons mit Phosphorpentachlorid bis zum Eintritt der Reaction und Auswaschen des gebildeten Oxychlorids mit Eiswasser bis zur neutralen Reaction gewonnen wird.

Erhitzt man Benzophenonchlorid mit Urethan im Oelbade, so tritt bei etwa 130° lebhafte Reaction ein; die Flüssigkeit stösst Salzsäuredämpfe aus und scheidet allmählich schöne farblose Nädelchen ab. Die Ausbeute derselben wird vermehrt bei Anwendung eines Ueberschusses von Urethan und ist am günstigsten, wenn auf 1 Molekül Benzophenonchlorid 3 Moleküle Urethan angewandt werden und bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt wird. Da die gebildeten Krystalle gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich waren, so wurde die Reactionsmasse einfach durch mehrmaliges Ausziehen mit Benzol von überschüssigem Urethan und etwa rückgebildetem Benzophenon befreit und die ungelöst bleibenden Nädelchen im Gefäss selbst getrocknet. Dieselben zeigten einen sehr starken, aber zufolge zahlreicher Analysen schwankenden Chlorgehalt; da hiernach eine Verunreinigung mit Salmiak nahe lag, so wurden sie mit heissem Chloroform behandelt, wobei wirklich eine Quantität des in Chloroform absolut unlöslichen Chlorammoniums zurückblieb. Aus der filtrirten Lösung schieden sich beim Verdunsten im Vacuum schöne Prismen aus, die zuerst klar waren, bald aber, wohl in Folge von Verlust von Krystallchloroform, matt wurden. Doch auch diese erwiesen sich durch die Analyse als noch nicht völlig rein. Daher wurde vorgezogen, die Chloroformlösung mit Ligroïn auszufällen, die Flüssigkeit möglichst durch Decantiren zu entfernen und den ausgeschiedenen Krystallbrei direct auf einem Thonteller im Vacuum zu trocknen.

[1]) Diese Berichte V, 308.

Man erhält so ein leichtes, schneeweises Pulver, das beim Erhitzen vollständig sublimirt; dasselbe ist zwar ein salzsaures Salz, allein nicht das des im Sinne der Gleichung:

$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}CCl_2 + H_2N \, . \, COOC_2H_5 = 2HCl + \frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}C = N \, . \, COOC_2H_5$$

erwarteten Condensationsproductes, sondern vielmehr

Salzsaures Imidobenzophenon $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}C = NH, HCl$,

welches aus dem obigen primären Producte jedenfalls durch die Salzsäure im Entstehungszustaude gebildet worden ist:

$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}C = N \, . \, COOC_2H_5 + 2HCl = C_2H_5Cl + CO_2 + \frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}C = NH, HCl.$$

Berechnet für $C_{13}H_{12}NCl$		Gefunden			
C	71.70	71.51	—	—	pCt.
H	5.53	5.70	—	—	»
Cl	16.30	—	16.33	16.59	»

Salzsaures Imidobenzophenon ist in Aether und Benzol nicht, in Chloroform ziemlich schwer löslich. Von kaltem Wasser wird es leicht und für einen Augenblick klar aufgenommen, zersetzt sich aber alsdann sehr rasch unter milchiger Trübung in Benzophenon, welches durch Aether extrahirt bei 48° schmolz, und in Chlorammonium, welches beim Eindampfen der wässrigen Lösung hinterbleibt:

$$(C_6H_5)_2C:NH, HCl + H_2O = (C_6H_5)_2CO + NH_4Cl.$$

Das freie Imidobenzophenon kann bei der grossen Zersetzlichkeit seines Chlorhydrates durch Wasser aus demselben nur durch Einleiten von trockenem Ammoniak in seine chloroformische Lösung gewonnen werden; das Filtrat vom Salmiak hinterlässt beim Eindampfen im Vacuum das Imidoketon als farbloses, nicht erstarrendes Oel, welches ebenfalls dieselben Zersetzungsproducte lieferte, wie das Chlorhydrat. Der Versuch, Imidobenzophenon direct aus Benzophenonchlorid und Ammoniak zu gewinnen, war vergeblich.

Dass substituirte Monoketone und besonders Diketone leichter Imidoverbindungen mit der Gruppe C — CNH — C bilden, haben die Untersuchungen E. v. Meyer's und Claisen's dargethan. Immerhin beansprucht das Imidobenzophenon als erster Repräsentant der einfachen Imidoketone ein besonderes Interesse.

Die Reaction zwischen Benzophenon und Urethan hatte somit zwar ein charakteristisches Product geliefert, war aber doch nicht in dem gedachten Sinne verlaufen, und brauchte daher nicht erst

auf asymmetrische Ketonchloride ausgedehnt zu werden, da die eigentlichen Objecte der stereochemischen Untersuchung, die Körper $\frac{X}{Y}>C=N.COOC_2H_5$, doch nicht entstanden wären, sondern sich ebenfalls unter den Reactionsbedingungen in Imidoketone verwandelt hätten.

Trotz diesen bisher wenig ermuthigenden Resultaten werden die Versuche in dem angedeuteten Sinne weitergeführt werden.

2. Versuche über das Auftreten von Stereoisomerie bei Verbindungen von der Form

$$\frac{X}{Y}>C=N.C_nH_m.$$

Einige Vertreter dieser Körperklasse sind bereits bekannt, nämlich die zuerst von Pauly [1]) dargestellten Condensationsproducte aromatischer Ketonchloride mit aromatischen Aminen. Pauly erhielt aus Benzophenonchlorid und Anilin nach der Gleichung:

$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>CCl_2 + 3NH_2.C_6H_5 = \frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C=N.C_6H_5 + 2NH_2.C_6H_5, HCl$$

sogen. Diphenylmethylen-Anilin, und stellte analoge Producte auch aus *p*-Toluidin und Naphtylamin dar. Aus dem Chlorid des Benzophenons und anderer symmetrischer Ketone waren natürlich stereoisomere Condensationsproducte unmöglich zu erwarten, sondern nur aus asymmetrischen Ketonchloriden. Als besonders geeignetes Ausgangsmaterial wurde für diese Untersuchungen gewählt das relativ leicht zugängliche Chlorid des Anisylphenylketons.

p-Methoxybenzophenonchlorid, $C_6H_5.CCl_2.C_6H_4OCH_3$, ist nach der von Kekulé und Franchimont [2]) angegebenen Methode nicht darstellbar, da es sich auch beim Destilliren im annähernden Vacuum sehr stark zersetzt, wohl aber nach der schon beim Benzophenonchlorid angegebenen einfachen Modification. Anisylphenylketon wird mit etwas mehr als der berechneten Menge von Phosphorpentachlorid erwärmt. Der verflüssigte Rückstand, in ätherischer Verdünnung möglichst schnell mit Eiswasser so lange gewaschen, bis dasselbe neutral reagirt, ergiebt beim Verdampfen das Chlorid als ein meist rosa gefärbtes Oel, welches bald krystallinisch erstarrt. Anisylphenylketonchlorid ist leicht in Benzol, Chloroform und Aether löslich, und wird hieraus in schönen farblosen Blättern vom Schmp. 54° erhalten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 287, 198.

[2]) Diese Berichte V, 908.

Von kaltem Wasser wird es fast gar nicht, aber von warmem Wasser und von Alkohol sehr rasch in Salzsäure und Anisylphenylketon gespalten. Gegenüber aromatischen Aminen verhält es sich wie Benzophenonchlorid.

Das Condensationsproduct mit Anilin entsteht augenblicklich neben grossen Mengen von salzsaurem Anilin aus beiden Stoffen schon in der Kälte. Es ist indess ölig oder wenigstens bisher nicht krystallisirt zu erhalten. Bessere Eigenschaften besitzt das Product aus *p*-Chloranilin, welches statt nach Pauly als Anisylphenylmethylen-*p*-Chloranilin, zwar weniger correct, aber doch kürzer und prägnanter bezeichnet werde als *p*-Methoxybenzophenon-*p*-Chloranilin,

$$\begin{matrix} CH_3O\,.\,C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C = N\,.\,C_6H_4Cl$$

1 Mol. Ketonchlorid und 3 Mol. *p*-Chloranilin reagiren in Chloroformlösung augenblicklich im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5\,.\,CCl_2\,.\,C_6H_4OCH_3 + 3\,C_6H_4Cl\,.\,NH_2$$
$$= C_6H_5\,.\,C:NC_6H_4Cl\,.\,C_6H_4OCH_3 + 2\,C_6H_4Cl\,.\,NH_2,\,HCl.$$

Sogleich scheidet sich das salzsaure *p*-Chloranilin aus; das Filtrat hinterlässt im Vacuum eine krystallinische Masse; dieselbe wurde zur Entfernung von etwas zurückgebildetem Keton mit Ligroïn ausgewaschen und zur Entfernung von etwas anhaftendem salzsaurem Salz aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält das Condensationsproduct in schönen gelben Tafeln vom Schmp. 104°; es ist leicht in Benzol, Aether und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol löslich, wird von Wasser schwer benetzt und auch beim Kochen nicht angegriffen, dagegen durch Erwärmen mit verdünnten Säuren leicht in seine Componenten gespalten.

Ber. für $C_{20}H_{16}NOCl$		Gefunden
N	4.36	452 pCt.

Das aus Benzol krystallisirte Product erwies sich auch bei weiterer fractionirter Krystallisation als vollkommen einheitlich; ein dasselbe begleitendes Stereoisomere war also, wenigstens in wahrnehmbaren Mengen, nicht vorhanden. Auch die Versuche, das Condensationsproduct vermittelst derselben Substanzen (Phosphorpentachlorid, Brom, Salzsäuregas u. s. w.) umzulagern, welche auf gewisse Oxime in ähnlichem Sinne einwirken, waren erfolglos. Es resultirte in allen Fällen, abgesehen von totaler Zersetzung bezw. Spaltung, das ursprüngliche Product vom Schmp. 104°. Es muss also die Existenz zweier stereoisomerer Verbindungen von obiger Structurformel als mindestens sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden.

p-Methoxylbenzophenon-*p*-Toluidin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3O\,.\,C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C=N.C_6H_4CH_3,$$

entsteht auf ganz dieselbe Weise, wie das eben besprochene Product aus *p*-Chloranilin, jedoch bedeutend langsamer, so dass die Abscheidung des Toluidinchlorhydrates aus der Chloroformlösung erst nach mehrstündigem Stehen völlig beendet ist. Aus dem Filtrate krystallisirt allmählich das Condensationsproduct in intensiv gelben Pyramiden vom Schmelzpunkt 96° aus, welche sich auch chemisch ganz wie die oben beschriebene Substanz verhalten, also durch Säure in Toluidin und Keton gespalten werden. — Es ist jedoch auffallend, und von den übrigen, auch den später zu besprechenden Condensationen abweichend, dass die Chloroformlösung nach dem Auskrystalisiren des festen Körpers in nicht unerheblicher Menge ein Oel hinterlässt, welches auch in einer Kältemischung keine Krystalle mehr ausscheidet. Dasselbe spaltet sich ebenfalls, mit verdünnten Säuren erwärmt, in Anisylphenylketon und *p*-Toluidin. Da es aber immer noch etwas von den Ausgangsmaterialien enthält und bei seiner Zersetzlichkeit von denselben nicht befreit werden konnte, beispielsweise auch im Vacuum nicht unverändert destillirt, so musste seine nähere Untersuchung vorläufig zurückgestellt werden. Es erscheint jedoch im Hinblick auf die gegen den Schluss der Abhandlung anzuführenden Erscheinungen nicht unmöglich, dass dieses Oel im Wesentlichen aus einem Isomeren des oben erwähnten festen Condensationsproductes bestehen, dass also die Substanz $C_6H_5\,.\,C:NC_6H_4CH_3\,.\,C_6H_4OCH_3$ in zwei Stereoisomeren existiren könnte:

$$\begin{matrix} & C_6H_5-C-C_6H_4\,.\,OCH_3 \\ & \| \\ CH_3\,.\,C_6H_4-N & \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5-C-C_6H_4\,.\,OCH_3 \\ \| \\ N-C_6H_4\,.\,CH_3 \end{matrix}$$

Methoxylbenzophenon-β-Naphthylamin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3OC_6H_4 \end{matrix}\!\!>C=N\,.\,C_{10}H_7,$$

entsteht aus seinen beiden Componenten auf die eben beschriebene Weise. Hier ist jedoch der gesammte Chloroformauszug fest; er schmilzt zwar anfangs etwas unscharf, liess aber beim Umkrystallisiren nur einen einzigen Körper vom Schmp. 132° isoliren.

Die analogen Condensationsproducte desselben Ketonchlorids mit Benzylamin und *p*-Amidophenol waren nur als Oele zu erhalten.

Wurde statt Anisylphenylketonchlorid das auf dieselbe Weise dargestellte *p*-Tolylphenylketonchlorid, eine ölige Flüssigkeit, mit *p*-Toluidin zusammengebracht, so resultirte ebenfalls ein bis jetzt nicht krystallisirendes Condensationproduct.

Die bisher untersuchten Substanzen boten, vielleicht mit Ausnahme des Methoxylbenzophenon-*p*-toluidins, wenig günstige Aussichten für die Isolirung der beiden gesuchten Stereoisomeren. In der Erwartung, dass durch die Einführung des Kohlensäurerestes, welcher bekanntlich bei stereoisomeren Kohlenstoffverbindungen die prägnantesten Isomeriefälle veranlasst, die Existenz der betr. Isomeren begünstigt werden könnte, wurden noch Verbindungen von der Form

$$\frac{X}{X}{>}C = N \,.\, C_nH_{2n}COOH,$$

und zwar speciell Condensationsproducte der Amidobenzoësäuren, untersucht. Zuerst diejenigen zwischen

Metamidobenzoësäure und Benzaldehyd. Bereits H. Schiff[1]) stellte fest, dass sich nur Metaamidobenzoësäure direct mit verschiedenen Aldehyden unter Wasseraustritt vereinigt; doch gelang ihm gerade die Condensation mit Benzaldehyd nicht. Indess nur deshalb, weil er sie in alkoholischer Lösung vornehmen wollte, während gerade Alkohol der Bildung derartiger Producte wenig günstig, meist sogar direct schädlich ist. In wässriger Lösung bezw. Emulsion vereinigen sich die beiden Componenten ausserordentlich leicht. Hierbei entstehen zwei verschiedene Producte, in welchen wir zuerst die gesuchten beiden Stereoisomeren zu erblicken hofften, welche jedoch zufolge der Analyse bereits verschiedene Zusammensetzung besitzen. Das primäre Product ist deshalb merkwürdig, weil es, abweichend wohl von allen analogen Substanzen, unter directer Addition und ohne Wasseraustritt aus der Amidosäure und dem Aldehyd gebildet worden ist; es besitzt also die Formel

$$\frac{C_6H_5}{H}{>}C{<}\frac{OH}{NH \,.\, C_6H_4 \,.\, COOH\ (m).}$$

1 Mol. Metamidobenzoësäure wird in der dreissigfachen Menge heissen Wassers gelöst und nach dem Erkalten mit einer Emulsion von 1 Mol. Benzaldehyd in 10 Theilen Wasser zusammengeschüttelt. Sofort scheidet sich ein gelbes Oel aus, welches rasch erstarrt. Schnell abfiltrirt, auf der Thonplatte getrocknet und mit Ligroïn ausgewaschen, verliert es den ursprünglich sehr starken Geruch nach Benzaldehyd fast vollständig, und stellt nunmehr ein gelbliches, krystallinisches Pulver dar, ist leicht löslich in Chloroform und Aether und kann aus letzterem in schönen Krystallen erhalten werden.

Sowohl durch die Analyse als auch durch die Zersetzung wurde die obige Formel des Additionsproductes bewiesen.

---

[1]) Ann. Chem Pharm. **210**, 120.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO_3$		Gefunden
C	69.11	69.02 pCt.
H	5.36	5.38 »

Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird es sehr leicht gespalten; beim Einkochen verflüchtigt sich der Benzaldehyd, und zurück bleibt salzsaure Metamidobenzoësäure. Ein quantitativ ausgeführter Versuch ergab als exsiccatortrockenen Rückstand 71.32 pCt., während für das Chlorhydrat der Amidosäure berechnet wird 71.38 pCt.

Das secundäre Condensationsproduct entspricht der normalen Formel

$$\frac{C_6H_5}{H}>C = N . C_6H_4 . COOH\ (m),$$

es scheidet sich aus der Mutterlauge des primären Körpers langsam ab, riecht auch im rohen Zustande nicht nach Benzaldehyd, und wird am Besten durch Fällen der Chloroformlösung mit Ligroïn rein erhalten. Es bildet ein gelblich weisses Pulver mikroskopischer Nädelchen und schmilzt bei 119°.

Ber. für $C_{14}H_{11}NO_2$		Gefunden
C	74.64	74.82 pCt.
H	4.89	5.13 »

Von einem Isomeren war Nichts zu bemerken. Paramidobenzoësäure reagirte unter denselben Bedingungen gar nicht.

Um die Art und Weise der Reaction zwischen Amidobenzoësäure und Ketonchloriden zuerst im Allgemeinen kennen zu lernen, versuchten wir sie zunächst mit dem Benzophenonchlorid, obgleich dasselbe natürlich als symmetrische Substanz keine Stereoisomeren liefern konnte.

Benzophenon-*p*-Amidobenzoësäure,

$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C = N . C_6H_4 . COOH\ (p),$$

wurde aus 1 Mol. Ketonchlorid und 3 Mol. Amidosäure anfangs durch Erhitzen in Toluollösung erhalten, entsteht jedoch bequemer auf die mehrfach beschriebene Weise auch in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei Anwendung von Toluol bleibt fast Nichts in Lösung; man entfernt aus dem Niederschlage die gebildete salzsaure Amidosäure durch Waschen mit Wasser, Spuren von unveränderter freier Säure durch etwas Aether, und erhält dann das Condensationsproduct als schwefelgelbes Pulver, welches ohne weitere Reinigung bereits den scharfen und unveränderlichen Schmelzpunkt von 240° zeigt, und analysirt ergab:

Ber. für $C_{20}H_{15}NO_2$		Gefunden
N	6.6	6.6 pCt.

Es wird von kaltem Wasser nicht benetzt, und auch von kochendem kaum verändert, ist in Aether, Benzol und kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem Alkohol, und sehr leicht löslich in Chloroform. Aus diesen stark gelb gefärbten Lösungen erhält man beim Verdunsten schöne, kurze Prismen. In alkoholischer Lösung spaltet sich die Substanz jedoch bei längerem Stehen, durch Kochen mit verdünnten Säuren rasch in Benzophenon und *p*-Amidobenzoësäure.

Als asymmetrisches Ketonchlorid wurde zur Condensation das des Anisylphenylketons gewählt.

Anisylphenylketon-*p*-Amidobenzoësäure,

$$\begin{matrix} & C_6H_5 \\ CH_3O\,. & C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C = N\,.\,C_6H_4\,.\,COOH.$$

Die Reaction dieses asymmetrischen Chlorids mit der Amidosäure verläuft zwar sowohl in heisser Toluollösung als auch in kalter Chloroformlösung im Allgemeinen wie vorher beschrieben, indess doch mit dem bemerkenswerthen Unterschiede, dass das entstandene Rohproduct nicht, wie das des symmetrischen Ketonchlorids, bereits ohne weitere Reinigung scharf schmolz, sondern im Gegentheil sehr unscharf schmolz und sich bisweilen erst durch anhaltendes Krystallisiren auf einen constanten Schmelzpunkt bringen liess.

Das Rohproduct sinterte meist gegen 200° und verflüssigte sich gegen 212°; durch Umkrystallisiren aus Chloroform liess sich ohne Schwierigkeit das in weitaus überwiegender Menge gebildete hochschmelzende Product isoliren. Dasselbe schmilzt bei 216°, krystallisirt in schönen, gelben Blättchen, beim raschen Verdampfen der ätherischen Lösung bisweilen auch in mikroskopischen Nädelchen, und verhält sich gegen indifferente Lösungsmittel und spaltend wirkende Säuren wie die vorher beschriebene Substanz. In verdünnten Alkalien löst es sich, mit Alkohol befeuchtet, leicht auf, wird durch Essigsäure als weissliches Pulver fast unverändert wieder gefällt, und durch Umkrystallisiren wieder von gelber Farbe und dem Schmelzpunkt 216° erhalten.

Ber. für $C_{21}H_{17}NO_3$		Gefunden
N	4.24	4.42 pCt.

Auch die üblichen Umlagerungsversuche waren ohne Erfolg; das Condensationsproduct blieb beim Erhitzen in Benzollösung bis über 200° unverändert; ebenso, als in seine Chloroformlösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet und die überschüssige Säure durch trockenes Baryumcarbonat wieder entfernt wurde.

Der niedrige und unscharfe Schmelzpunkt des Rohproductes liess indess die Vermuthung aufkommen, dass die eben beschriebene Substanz von einem zweiten, niedriger schmelzenden Körper begleitet sein könnte. In der That wurde aus den chloroformischen Mutterlaugen bisweilen eine ziemlich scharfe, bei 164° schmelzende, dem normalen

Condensationsproducte auch äusserlich sehr ähnliche Substanz gewonnen welche durch Spaltung ebenfalls nur *p*-Amidobenzoësäure und Methoxylbenzophenon ergab. Allein bei weiteren Reinigungsversuchen durch Umkrystallisiren erhöhte sich ihr Schmelzpunkt allmählich, um schliesslich wieder bei 216° constant zu bleiben. Auch war ihre Menge stets überaus gering. Somit konnte die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens, bez. die Natur des fraglichen Productes, nicht direct festgestellt werden.

Bedenkt man indess, dass das symmetrische Condensationsproduct $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}C = N . C_6H_4 . COOH$ ohne jede Reinigung bereits scharf, das genau ebenso dargestellte asymmetrische Product

$$\frac{CH_3O . C_6H_4}{C_6H_5}{>}C = N . C_6H_4 . COOH$$

indess stets unscharf schmilzt, so lässt sich diese Thatsache und das obige Verhalten — natürlich unter grösster Reserve — vorläufig nur so deuten, dass hier vielleicht die lange gesuchten beiden Stereoisomeren

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - C_6H_4 . OCH_3 \\ \| \\ COOH . C_6H_4 - N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 - C - C_6H_4 . OCH_3 \\ \| \\ N - C_6H_4 . COOH \end{array}$$

vorliegen; dass das eine derselben, das stabile, in ganz überwiegender Menge entsteht, während das andere, das labile, nur in Spuren vorhanden ist, von seinem Isomeren kaum getrennt werden kann, ja sogar anscheinend bei diesem Versuche, ähnlich wie manche sehr labile stereoisomere Oxime, allmählich von selbst in die höher schmelzende Form übergeht. Ueberhaupt ist es also nach unseren Versuchen nicht unwahrscheinlich, dass unter gewissen Bedingungen die Condensationsproducte aus asymmetrischen Ketonchloriden und Aminen in zwei Stereoisomeren existiren. Natürlich fordern derartige Verhältnisse gerade durch ihre Wichtigkeit dazu auf, dieselben durch weitere Versuche in derselben Richtung definitiv aufzuklären. Auch würden wir selbst nicht die soeben gegebene reservirte Deutung gewagt haben, wenn nicht nach den vielen vergeblichen Bemühungen zur Auffindung von Stereoisomerie bei nicht oximartigen Körpern in dem letzten nunmehr zu besprechenden Falle wenigstens ein unzweifelhafter Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre.

3. Versuche über das Auftreten von Stereoisomerie bei Verbindungen von der Form $\frac{X}{Y}{>}C = N . NHC_6H_5$, d. i. bei asymmetrischen Hydrazonen.

Durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf asymmetrische Ketone lassen sich auch bei genauester Untersuchung stets nur voll-

kommen einheitliche Hydrazone und nie stereoisomere nachweisen. Wir können daher von der näheren Besprechung dieser Versuchsreihen absehen. Doch muss erwähnt werden, dass bereits ein einziges Beispiel dafür vorliegt, dass von einer Substanz zwei Phenylhydrazone bekannt sind und im Sinne der Theorie von Hantzsch und Werner nur als die beiden möglichen Stereoisomeren gedeutet werden können. Das Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure existirt nach Fehrlin und Krause [1]) in zwei verschiedenen Formen, deren eine auf die übliche Methode direct und deren andere durch längeres Stehen in alkalischer Lösung gebildet wird. Für dieselben wurde Anfangs Verschiedenheit der Structur angenommen, später jedoch Gleichheit der Structur höchst wahrscheinlich gemacht.

Es hat sich nun gezeigt, vorläufig allerdings ebenfalls nur in einem einzigen Falle, dass durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf ein asymmetrisches Ketonchlorid zwei verschiedene structuridentische Hydrazone, also, nach der Theorie von Hantzsch und Werner, die beiden denkbaren stereoisomeren Hydrazone entstehen.

Dieser Fall betrifft das

Phenylhydrazon des Anisylphenylketons,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3O\,.\,C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C = N\,.\,NHC_6H_5:$$

in den beiden stereoisomeren Formen

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - C_6H_4OCH_3 \\ \| \\ C_6H_5HN - N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 - C - C_6H_4OCH_3 \\ \| \\ N - NHC_6H_5 \end{array}.$$

Behandelt man das Keton auf die übliche Weise in alkoholischer Lösung mit freiem oder essigsaurem Phenylhydrazin, so entsteht das normale Hydrazon vom Schmelzpunkt 132°, ohne dass selbst kleine Mengen eines isomeren Körpers nachzuweisen wären. Anders verhält sich das mehrfach zu Condensationen benutzte Ketonchlorid.

Wird 1 Molekül Anisylphenylketonchlorid allmählich zu 3 Molekülen Phenylhydrazin in Chloroformlösung gesetzt, so scheidet sich, genau wie bei Anwendung eines aromatischen Amins, zuerst unter Erwärmung das Chlorhydrat der Base ab. Nach mehrstündigem Stehen wird die Chloroformlösung scharf abgesogen und im Vacuum verdunstet. Hierbei krystallisirt bisweilen noch etwas salzsaures Hydrazin in Blättchen aus, dann folgt das oben erwähnte, normale, hochschmelzende Hydrazon des Ketons und endlich ein unscharf, meist gegen 100° schmelzendes Product: das Gemisch des eben erwähnten mit dem neuen Hydrazon.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1574 und 3617.

Das gewöhnliche Hydrazon, welches weitaus in überwiegender Menge entsteht, schmilzt bereits, direct abgeschieden, gegen 128° und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol sofort rein in sehr kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 132° erhalten. Es löst sich schwer in kaltem, leicht und ohne Zersetzung in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und äusserst leicht in Chloroform und in Benzol. Wie erwähnt, ist es mit dem aus Anisylphenylketon und Phenylhydrazin ausschliesslich entstehenden Product identisch.

Selbst durch kochende verdünnte Salzsäure wird es kaum angegriffen, aber durch concentrirte Säure in seine Componenten gespalten. Auch die Analyse bewies, dass ein normales Hydrazon vorlag:

Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	79.43	79.50 pCt.
H	5.97	5.81 »

Zur Isolirung des isomeren Hydrazons wird der unscharf schmelzende Antheil abgepresst, in Aether gelöst und in einem hohen Becherglase an der Luft stehen gelassen. Alsdann scheidet sich zu oberst eine kleinere Partie schmieriger Verunreinigungen aus, welche entfernt werden, hierauf folgt eine feste Kruste des bisweilen schon reinen, niedrig schmelzenden Hydrazons; dann bleibt wieder eine Zone des Glases fast frei von Abscheidungen, während sich zu unterst meist noch eine gewisse Menge des hoch schmelzenden Hydrazons absetzt. Der krustenartig abgeschiedene mittlere Antheil wird allfällig derselben Behandlung nochmals unterworfen, bis der Schmelzpunkt constant bei 90° bleibt. Von farbigen Verunreinigungen kann das Product am besten befreit werden, wenn man die Lösung in wenig heissem Alkohol rasch abkühlt und die Ausscheidung durch Reiben mit einem Glasstabe befördert.

Das isomere Hydrazon bildet ein fast weisses Pulver, welches bereits bei 90°, also 42° tiefer als das normale Hydrazon, schmilzt. Abgesehen von der Constanz des Schmelzpunktes wurde seine Reinheit und zugleich seine Isomerie mit dem vorher besprochenen durch die vollständige Analyse bestätigt:

Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O$		Gefunden		
C	79.43	79.40	—	pCt.
H	5.97	6.15	—	»
N	9.29	—	9.32	»

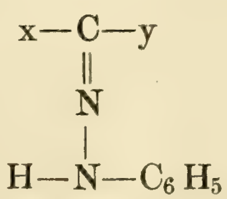
Abgesehen von der bedeutenden Schmelzpunktsdifferenz sind die beiden Isomeren einander so ausserordentlich ähnlich, dass schon deshalb ihre Structurverschiedenheit ausgeschlossen ist. Das neue Isomere, welches stets nur in untergeordneter Menge und höchstens zu einem Zehntel der Gesammtmenge, dennoch aber bei sehr oft wiederholten Versuchen ganz regelmässig auftritt, löst sich in denselben Lösungs-

mitteln in etwa gleichem Verhältniss; nur von Aether wird es erheblich leichter aufgenommen, als das hochschmelzende Hydrazon. Morphologisch sind die beiden Isomeren eigentlich gar nicht zu unterscheiden. Sie erscheinen selbst bei starker Vergrösserung beide als gleichartig undeutlich krystallinische Pulver. Auch dieser Umstand spricht wieder gegen ihre Structurisomerie, aber für die oben aufgestellten Stereoformeln, denen zu Folge die beiden Körper einander sehr ähnlich sein müssen. Der einzige erhebliche Unterschied in chemischer Hinsicht scheint darin zu bestehen, dass das niedriger schmelzende Hydrazon weniger beständig ist und leichter verharzt. So ist längere Berührung mit Alkohol von schädlichem Einfluss; diese Lösungen färben sich braun, scheiden es bisweilen zuerst ölig ab, und verschmieren unter Umständen vollständig, besonders wenn das Hydrazon nicht ganz rein war. Auch scheint das niedriger schmelzende Isomere unter gewissen Bedingungen in das höher schmelzende übergehen, und zwar ebenfalls in alkoholischer Lösung, allerdings nie glatt, sondern nur dann, wenn ein anderer Theil gleichzeitig verharzt.

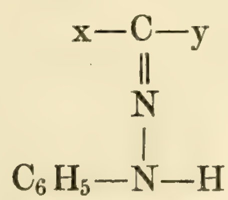
Die beiden aus Anisylphenylketonchlorid und Phenylhydrazin entstandenen, auch äusserlich einander sehr ähnlichen Producte vom Schmelzpunkt 132° und 90° sind also in Folge der Identität ihrer chemischen Reactionen structuridentische, d. i. raumisomere Hydrazone.

Obgleich dieser Isomeriefall bisher noch vereinzelt darsteht, so bedeutet derselbe doch historisch für die Stereoisomerie der Hydrazone sicher nur dasselbe, was der der Benziloxime für die Stereoisomerie der Oxime bedeutet hat; höchst wahrscheinlich werden allgemein aus gewissen asymmetrischen Ketonchloriden und Hydrazinen je zwei stereoisomere Hydrazone entstehen, deren specielle Configuration allerdings noch zu bestimmen bleibt.

Die Existenz zweier structuridentischer Hydrazone der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure hat bereits Krause, bezw. V. Meyer veranlasst, nunmehr auch für das Phenylhydrazin eine ihrer Hydroxylaminformel ähnliche specielle Configuration in Betracht zu ziehen; gemäss derselben wären die asymmetrischen Hydrazone auszudrücken durch die Formeln



und



Gegen eine derartige Auffassung lassen sich indess ganz ähnliche principielle Einwendungen machen, als gegen die analogen Raumformeln für das Hydroxylamin und die Oxime [1]). Nur in sofern in

[1]) Diese Berichte XXIII, 2766.

verstärktem Maasse, als nunmehr ein und dieselbe Erscheinung bei zwei verschiedenen Körperklassen durch zwei verschiedene Elemente und nicht durch die beiden Substanzen gemeinsame Gruppe $>C=N$ verursacht sein müsste, denn bei den stereoisomeren Oximen wäre danach der Sauerstoff und bei den stereoisomeren Hydrazonen der Stickstoff die eigentliche Ursache der Verschiedenheit.

Der Grund für die Isomerie der Hydrazone und Oxime kann vielmehr ungezwungen nur in der beiden gemeinsamen Gruppe $C=N$, oder richtiger in einer asymmetrischen Anordnung der an diese Gruppe gebundenen Radicale gesucht werden, entsprechend der bereits von Anfang an von Werner und mir hervorgehobenen Parallele der stereoisomeren Körper mit sogen. Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen und der stereoisomeren Körper mit sogen. Doppelbindung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Stickstoffatom. Berücksichtigt man schliesslich le Bel's höchst bedeutsame Entdeckung structuridentischer, aber optisch activer asymmetrischer Tetraalkylammoniumverbindungen von der Formel $NR_1R_2R_3R_4X$, so darf man behaupten, dass im Anschluss und in Anlehnung an die Stereochemie des Kohlenstoffs gegenwärtig auch, wenigstens im Princip, die Stereochemie des Stickstoffs begründet worden ist.

Zürich, im October 1891.

---

567. Eduard Hoffmann und Victor Meyer: Ueber das erste Product der Reduction von Nitrokörpern durch Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor 14 Jahren machte der Eine von uns[1]) eine Beobachtung, welche aufzuklären ihm damals nicht gelang: Er fand, dass das normale Butylamin, welches sein damaliger Assistent Julius Züblin durch Reduction des Normal-Nitrobutans mit Zinn und Salzsäure erhalten hatte, Fehling'sche Lösung in der Kälte kräftig, ganz wie Hydroxylamin, reducirte, während das bekannte, zuvor von Lieben erhaltene Normal-Butylamin (aus Butylcyanat) keinerlei reducirende Wirkungen auf Fehling'sche Lösung ausübt. Die naheliegende Vermuthung, dass die Reductionserscheinung der Anwesenheit von Hydroxylamin zuzuschreiben sei, wurde dadurch zu prüfen gesucht, dass man die Base über Kali destillirte. Die Reductionskraft blieb indessen erhalten. In der That ist, wie wir heute bestimmt sagen

[1]) Diese Berichte X, 2083.

können, Hydroxylamin unter den Reductionsproducten nicht vorhanden, aber den damals für stichhaltig angesehenen Beweis seiner Abwesenheit können wir nicht mehr als zureichend ansehen. Wie der Eine von uns[1]) vor einiger Zeit nachgewiesen hat, lässt sich Hydroxylamin mit concentrirtem Kali kochen und destilliren, ohne dass es völlig zerstört wird, ja es bleiben selbst bei 6 Minuten langem Kochen mit äusserst concentrirter Kalilauge beträchtliche Mengen Hydroxylamin unverändert. Destillirt man die Flüssigkeit, so erhält man eine stark reducirende Lösung, in welcher das Hydroxylamin, bei Gegenwart einer natürlich sehr grossen Menge von Salmiak, leicht und sicher als

Benzophenonoxim

nachgewiesen werden kann. Diese Methode ist allgemein sehr zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, kleine Mengen von Hydroxylamin bei Gegenwart grosser Quantitäten fremder Substanz (Salmiak, salzsaures Alkylamin, u. s. w.) sicher zu identificiren. Die trockene Salzmasse wird mit Benzophenon und wenig Alkohol im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden im Wasserbade erhitzt, die Lösung mit Wasser gefällt und das Oxim durch Behandeln mit Kali von dem unangegriffenen Benzophenon getrennt. Das aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern gefällte Oxim lässt sich durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol völlig rein erhalten und durch Krystallform und den Schmelzpunkt 140° identificiren. —

Wir haben die Untersuchung der reducirenden Substanz, welche das aus Nitrobutan erhaltene Butylamin begleitet, von Neuem aufgenommen. Wir stellten uns zunächst die Frage, ob nicht auch andere Nitrokörper ähnliche Producte geben.

Nitrobenzol und Nitrophenol

gaben keine, oder wenigstens nicht sicher nachweisbare Producte, die dem reducirenden Körper ähnlich sind, lieferten vielmehr, wie auch die Bedingungen variirt wurden, immer die bekannten Reductionsproducte, denen höchstens Spuren fremder Substanz beigemengt waren.

Dagegen lieferten

Nitromethan und Nitroäthan

bei der Reduction Basen, die sehr stark reducirend auf Fehling'sche Lösung wirkten, und ein gleiches Verhalten zeigte

Secundäres Nitropropan,

das wir wählten, um zu prüfen, ob die Eigenthümlichkeit etwa auf die primären Nitrokörper beschränkt sei. Ein tertiärer Nitrokörper der aliphatischen Reihe, dessen Verhalten bei der Reduction wir hätten

[1]) Ann. Chem. Pharm. 264, 126.

prüfen können, stand uns nicht zu Gebote; die Gewinnung eines solchen (das tertiäre Nitrobutan ist der einzig bekannte Vertreter dieser Körperklasse) ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden und wir haben von derselben abgesehen, da die später mitzutheilenden Versuche es ohnehin höchst wahrscheinlich machen, dass er das gleiche Verhalten zeigen werde, wie die übrigen aliphatischen Nitroverbindungen.

Die Isolirung der reducirenden Basen, welche den Salzen der alkylirten Basen beigemengt ist, bietet grosse Schwierigkeiten, da, wie sich bald zeigte, die Salze derselben ungemein zerfliesslich sind und zunächst kein Weg bekannt war, um dieselben von den in reichlicher Menge vorliegenden Alkylamin-Salzen zu trennen.

Prüfung auf Hydroxylamin.

Um zunächst nochmals zu prüfen, ob nicht Hydroxylamin vorliege, wurde das aus Nitromethan erhaltene, sehr stark reducirende Salzgemisch mit Benzophenon in der oben angegebenen Weise behandelt. Es wurde keine Spur von Benzophenonoxim erhalten. Es wurde nun weiter geprüft, ob es sich hier nur um Spuren einer reducirenden Substanz handle, oder ob dieselbe in erheblicher Menge vorhanden sei, d. h. wir suchten annähernde

quantitative Bestimmungen.

Bekanntlich hat Donath[1]) ein Verfahren ausgearbeitet, um das Hydroxylamin quantitativ zu bestimmen. Seine Methode besteht darin, in eine kochende Fehling'sche Lösung das zu untersuchende Salz einzutragen und die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls zu wägen. 1 Molekül Hydroxylamin reducirt genau 2 Moleküle Kupferoxyd, gemäss der Gleichung:

$$2NH_3O + 4CuO = N_2O + 2Cu_2O + 3H_2O.$$

Als wir in dieser Weise verschiedene Proben der Basen, welche durch Reduction des Nitromethans erhalten waren, untersuchten, fanden wir, dass dieselben zu einem sehr erheblichen Theile aus Hydroxylamin hätten bestehen müssen, wenn letzteres die reducirende Wirkung auf Kupferlösung bewirkt hätte; es war indessen, wie schon gesagt, mittelst Benzophenon keine Spur von Hydroxylamin in dem Salzgemische nachzuweisen.

Nunmehr war zu prüfen,

wie viel Atome Wasserstoff

erforderlich seien, um die reducirende Base zu erhalten. Eine Nitrogruppe erfordert, um zur Amidogruppe reducirt zu werden, 6 Atome Wasserstoff oder 3 Moleküle Zinnchlorür.

[1]) Diese Berichte X, 766.

Wir versuchten die Reduction nacheinander mit

3, 2 und 1 Molekül Zinnchlorür

und es zeigte sich, dass 3 Moleküle Zinnchlorür relativ geringere, 2 und 1 Molekül aber sehr erhebliche Mengen der reducirenden Base erzeugen. Dies deutet darauf hin, dass die reducirende Base durch

Einwirkung von überschüssigem Zinnchlorür

ganz in salzsaures Alkylamin verwandelt werden würde. Das ist in der That der Fall.

Erhitzt man das reducirende Basengemenge aus Nitromethan mit einem grossen Ueberschuss von salzsaurem Zinnchlorür, entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und dampft ein, so erhält man reines Methylamin-Salz, dessen Platinsalz bei der Analyse ergab:

0.0503 g Substanz gaben 0.0207 g Platin.

Ber. für $C_2H_{12}N_2PtCl_6$	Gefunden
41.56	41.15 pCt.

Durch diese Versuche waren Fingerzeige gewonnen, wie die Darstellung der reducirenden Base am besten zu erwirken sei. Man durfte nur 1 Molekül Zinnchlorür zur Wirkung bringen und musste dafür sorgen, dass niemals das Zinnchlorür, sondern stets der Nitrokörper im Ueberschusse vorhanden sei. Folgendes ist die zweckmässigste

Bereitungsweise der reducirenden Base.

Nitromethan (1 Molekül) wird in concentrirter Salzsäure gelöst. Zinnchlorür (gleichfalls 1 Molekül) wird ebenfalls in concentrirter Salzsäure gelöst und die letztere Lösung aus einem Tropftrichter langsam unter fortdauerndem Umschütteln zu der Lösung des Nitrokörpers fliessen gelassen. Die Erwärmung ist eine sehr starke, man regulirt den Verlauf der Reaction zweckmässig so, dass die Flüssigkeit niemals in's Sieden kommt; noch stärkere Abkühlung ist nicht zu empfehlen. Arbeitet man mit rohem, gewöhnlich für Reductionen angewandten Zinnchlorür, so gelingt es nicht, die reducirende Base rein zu erhalten, da die Anwesenheit erheblicher Mengen von Eisensalzen ihre Isolirung unmöglich macht. Um zu einem reinen Producte zu gelangen, ist es daher erforderlich, mit reinem Zinnchlorür zu arbeiten, und die Durchführung aller Operationen so schnell als möglich erfolgen zu lassen. Erst nachdem wir dies erkannt, gelangten wir zum Ziel; Anfangs haben wir durch die Unkenntniss dieses Erfordernisses leider viel Zeit und Mühe verloren. Zu den unangenehmsten Operationen gehört namentlich die Ausfällung des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff aus Lösungen, welche reichliche Mengen der reducirenden Base enthalten, da diese letztere die

Fähigkeit mancher organischer Körper, die Ausfällung des Zinns durch Schwefelwasserstoff zu verhindern, in ganz besonderem Maasse besitzt. Selbst nachdem durch Eindampfen alle freie Salzsäure verdrängt war, musste in der Regel 4 mal in getrennten Operationen, zwischen denen jedes Mal ein erneutes Filtriren, Auswaschen und Eindampfen lag, mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, um absolut zinnfreie Lösungen zu erhalten.

Relativ gut gelingt die Isolirung in folgender Weise: Die in der angegebenen Art mit reinem Zinnchlorür reducirte Nitromethanlösung wird mit Wasser verdünnt, in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen gebracht und in diesem auf dem Wasserbade mit Schwefelwasserstoff unter schwachem Druck behandelt. Der Schwefelwasserstoff wird aus einem Kipp'schen Apparate durch die eine tief in den Kolben hinabführende Zuleitungsröhre eingeleitet, und, nachdem alle Luft verdrängt, wird das kurz unter dem Stopfen abgeschnittene Ableitungsrohr mittelst Schlauchstück und Klemmschraube verschlossen. In dieser Weise wird die Flüssigkeit zwölf Stunden lang auf dem Wasserbade der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs überlassen. Nach dem Filtriren und Eindampfen findet man dann nur noch wenig Zinn in Lösung, welches durch eine ein- höchstens zweimalige Wiederholung der beschriebenen Operation völlig entfernt werden muss. Die nunmehr eingedampfte Flüssigkeit hinterlässt ein fast völlig weisses Salz, das aus Salmiak, salzsaurem Methylamin und dem salzsauren Salz der reducirenden Base besteht. Da letztere weder schwer lösliche Salze oder Doppelsalze liefert und da andererseits ihr Chlorhydrat so zerfliesslich ist, dass man selbst salzsaures Methylamin dem gegenüber als schwer löslich bezeichnen kann, so bot die Reindarstellung anfangs grosse Schwierigkeiten. Auch die Wege zur Isolirung, welche die Unfähigkeit der Base, Doppelsalze zu bilden, nahe legten, führten nicht zum Ziele. Fällte man mittelst Platinchlorid den Salmiak und das Methylaminsalz aus, so wurde bei der weiteren Verarbeitung die Base zerstört, da sie gegen Platinchlorid ungemein empfindlich ist, und selbst ungenügende Mengen Platinchlorid konnten diesen Uebelstand nicht beseitigen, da die Platinsalze der Ammoniakbasen sich in dem Salze der reducirenden Base erheblich auflösen und daher Platin in Lösung gehalten wird, welches dann nicht einmal durch Chlorkalium ausfällbar ist. Auch die geringere Flüchtigkeit der Base gegenüber dem Ammoniak und Methylamin führte nicht zu einer Trennung.

Löste man das Salzgemisch in Wasser, fügte eine Base (Kali, Bleioxyd, Baryt) hinzu und trieb das Ammoniak und Methylamin durch einen heftigen Wasserstoffstrom fort, so war zwar anfangs die reducirende Substanz noch in der Lösung, aber nach dem Neutralisiren mit Salzsäure und Eindampfen fand sich fast nur noch Salmiak, der

aus inzwischen neu gebildetem Ammoniak entstanden sein musste, da das ursprünglich vorhandene Ammoniak mit Wasserstoff vertrieben worden war.

Unter vielen anderen Versuchen zur Reingewinnung der reducirenden Base, wurde auch derjenige der Isolirung eines Benzoylderivates unternommen. Die salzsauren Salze wurden in wässeriger Lösung mit Natronlauge und Benzoylchlorid — nach dem Schotten'schen Verfahren — behandelt. Es wurde auch ein öliges Benzoylderivat erhalten, das sich mit Aether ausziehen liess, das aber, weil es nicht krystallisirbar und auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar ist, eine Reinigung nicht zuliess.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang endlich die Reindarstellung durch fractionirte Fällung mit Aetherweingeist. Der Salzrückstand wird zunächst mit wenig absolutem Alkohol ausgezogen, wobei viel Salmiak zurück bleibt, aber die Lösung enthält ebenfalls reichlich diesen, sowie das Methylaminsalz, neben dem Salze der reducirenden Base. Zu dieser Lösung giebt man noch etwa die 3fache Menge völlig absoluten Alkohols, um die folgende fractionirte Fällung besser beobachten zu können, und fällt nun die erhaltene Flüssigkeit mit sorgfältig über Natrium getrocknetem Aether. Zuerst scheiden sich Salmiak und salzsaures Methylamin aus, welche in einzelnen Fractionen ausgefällt und abfiltrirt werden, so lange als die Fällungen in concentrirter, wässeriger Lösung mit Platinchlorid krystallinische Niederschläge bilden. Man beobachtet bei dem Aetherzusatz, dass sich die alkoholische Lösung stark trübt und zugleich sich ein flockiger Niederschlag bildet. Diesen darf man nicht sofort abfiltriren, da er sonst bei der raschen Verdunstung des Aethers im Alkohol sich sogleich wieder löst, sondern man lässt ihn $^1/_2$ Stunde stehen und entfernt die überstehende Flüssigkeit durch Decantation. Beim weiteren Fällen gelangt man an eine Fraction, welche, obwohl reducirend, mit Platinchlorid noch schwache Krystallausscheidungen bewirkt; man entfernt auch diese und fällt dann aus dem Filtrate mittelst absoluten Aethers das Salz der reducirenden Base im reinen Zustande. Die Operation ist äusserst subtiler Natur und gelingt erst sicher, wenn durch mehrfache Versuche die nöthige Uebung erlangt ist. Das Salz scheidet sich aus der alkoholisch-ätherischen Lösung, wenn für langsame Ausfällung gesorgt wird, in grossen, prächtigen Spiessen aus, welche trotz ihrer ausserordentlichen Hygroskopicität doch rasch filtrirt und mit absolutem Aether ausgewaschen werden können, ohne ihren Glanz zu verlieren. Man bringt die Krystalle rasch ins Vacuum über Schwefelsäure und trocknet sie für die Analyse:

I. 0.1029 g Substanz ergaben 15.6 ccm feuchten Stickstoff bei 754 mm Druck in 24° C.

II. 0.1606 g Substanz ergaben 0.2756 g Chlorsilber.

	Berechnet für CH_6NOCl	Gefunden I.	II.	
N	16.76	16.86	—	pCt.
Cl	42.51	—	42.44	»

Hiernach haben die Krystalle die Zusammensetzung des salzsauren Methyl-Hydroxylamins. Nach ihrer Bildungsweise mussten dieselben als das Salz der von Dittrich[1]) im hiesigen Laboratorium dargestellten β-Verbindung: $CH_3-N<^{H}_{OH}$ angesprochen werden, mit welcher sie auch völlig übereinstimmen. Ein genaues vergleichendes Studium, das sich auch auf die Reductionskraft und die Eigenschaften der Derivate erstreckt, ist soeben von Hrn. Cand. Kirpal vorgenommen worden und hat die völlige Identität ausser Zweifel gesetzt. Gänzlich verschieden ist die Substanz von α-Methyl-Hydroxylamin, $H-N<^{H}_{O-CH_3}$, welches Fehling'sche Lösung nicht reducirt.

Die Bildung des Methylamins aus Nitromethan verläuft sonach in der folgenden Weise:

$$\text{(I)}\quad CH_3-N\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} = H_2O + CH_3-N\begin{matrix} H \\ O-H \end{matrix}$$

$$\text{(II)}\quad CH_3-N\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} + H\,H = H_2O + CH_3-N\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

Dass das fertig gebildete β-Methylhydroxylamin durch weitere Reduction in Methylamin übergeht, wurde bereits oben gesagt.

Das salzsaure Methylhydroxylamin, obwohl gegen Platinchlorid sehr empfindlich und in alkoholischen Flüssigkeiten, wenigstens unter Umständen, sehr unbeständig, zeigt gegen Säuren eine beträchtliche Stabilität. Mit concentrirter Salzsäure einige Zeit auf 150^0 erhitzt, bleibt es unzersetzt und erst bei 180^0 wird es durch das Reagens vollständig zerstört. Die Spaltungsproducte, welche es bei dieser und anderen Reactionen liefert, sollen gelegentlich näher untersucht werden.

Schliesslich sei nochmals der auffallenden Thatsache gedacht, dass die aromatischen Nitrokörper, wenigstens soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, keine analogen intermediären Reductionsproducte liefern.

Ein Phenylhydroxylamin, dessen Bildung aus Nitrobenzol wir erwarten durften, ist nach wie vor unbekannt. Sollte darin die

[1]) Diese Berichte XXIII, 3597.

Andeutung einer verschiedenen Structur in den Nitrokörpern der aliphatischen und der Benzolreihe liegen? Bestimmt ausgeschlossen ist eine solche wohl nicht, allein es würde nicht gerechtfertigt sein, aus den vorliegenden Beobachtungen derartige Schlüsse zu ziehen. Zeigen doch auch das Anilin und das Methylamin gegenüber salpetriger Säure und anderen Reagentien ähnliche Verschiedenheiten, welche nicht durch eine andersartige Structur der stickstoffhaltigen Gruppe erklärt werden können.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

568. Victor Meyer und Hermann Wege: Ueber eine neue Bildungsweise der Desaurine.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Eine Hauptschwierigkeit, welche bisher der eingehenden Untersuchung der Desaurine im Wege stand, war die zu kleine Ausbeute, welche man bei der Gewinnung derselben erhielt. Bekanntlich wurden dieselben von V. Meyer und Bergreen durch Einwirkung von Thiophosgen, $CSCl_2$, auf die Desoxybenzoïne erhalten, gemäss der (nach den von Beckmann ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen zu verdoppelnden) Gleichung:

$$C_6H_5-CO-CH_2-C_6H_5 + CSCl_2 + NaOC_2H_5$$
$$= 2\,NaCl + 2\,C_2H_5 . OH + C_6H_5-CO-C(CS)-C_6H_5.$$

Die Reindarstellung bot keine Schwierigkeiten, da die Körper durch Auswaschen mit Aether, in welchem sie ausserordentlich schwer löslich sind, von allen Nebenproducten leicht getrennt werden können und da sie aus Chloroform oder Xylol gut krystallisiren; allein die nur wenige Procente betragende Ausbeute erschwerte die Gewinnung erheblicher Mengen. Die auffallenden Eigenschaften der Desaurine — sie bilden feurig goldgelbe Nadeln, die in conc. Schwefelsäure mit tief blauvioletter Farbe löslich sind — veranlassten in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium öftere Versuche, deren noch räthselhafte Constitution aufzuklären. Die folgenden Experimente bezweckten, diesen Arbeiten die nothwendige Grundlage, nämlich eine ergiebigere Darstellungsmethode der Substanz, zu verschaffen. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist uns dies durch die

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Desoxybenzoïn gelungen. Hierdurch wird nicht nur das Arbeiten mit Thiophosgen erspart, sondern das Product in recht guter Ausbeute und einfacher Operation erhalten. Wir übergehen die zahlreichen vergeblichen Versuche und geben sogleich zur Gewinnung des Desaurins die folgende Vorschrift:

Zu einem Molekül Desoxybenzoïn werden vier Moleküle in einer warmen Reibschale feingepulvertes Kali gegeben und das Ganze mit der 15—20 fachen Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff (auf Desoxybenzoïn berechnet) $2^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Masse färbt sich dabei intensiv gelbroth. Nach dieser Zeit wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der Rückstand mit Wasser auf ein Filter gespült. Hier wäscht man anfangs mit Alkohol, dann mit Aether so lange aus, als die durchfliessende Waschflüssigkeit noch roth gefärbt ist. Das reine, schön gelbe Desaurin bleibt auf dem Filter zurück. Rathsam ist es, den zum Auswaschen benutzten Alkohol und Aether nach dem Eindampfen ungefähr auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens öfters mit etwas Wasser durchzuschütteln, wobei sich immer noch etwas Desaurin ausscheidet, das dann mit dem andern vereinigt wird. Um es vollständig rein zu erhalten, kann es noch aus Chloroform oder Xylol umkrystallisirt werden. Es scheidet sich hieraus in kleinen, gelben Nadeln ab. Auf diese Weise gelang es uns, circa 45 pCt. des angewandten Desoxybenzoïns an reinem Desaurin zu erhalten, während die Ausbeute an fast reinem, nicht umkrystallisirtem Rohproduct gegen 60 pCt. beträgt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5-CO-CH_2-C_6H_5 + CS_2 + 2\,KOH$$
$$= 2\,H_2O + K_2S + C_6H_5-CO-C(CS)-C_6H_5.$$

Wie schon bei früheren Anlässen erwähnt, besitzt übrigens das Desaurin keineswegs die in dieser Gleichung der Kürze halber gebrauchte Structurformel. Sein Moleculargewicht ist doppelt so gross und über die Gruppirung der Atome ist zunächst Nichts bekannt. Wir hoffen, dass eingehendere Untersuchungen des nun leichter zugänglich gewordenen Körpers diese Lücken ausfüllen werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

569. Hermann Wege: Zur Kenntniss des Acetoximes.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Mittheilungen von O. Hinsberg »Ueber Bildung von Säureestern und Säureamiden bei Gegenwart von Wasser und Alkali« in Band XXIII p. 2962 der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, regten die Frage an, ob es möglich sei, auf diese Weise einige Derivate des im Wasser leicht löslichen Acetoxims zu erhalten, welche bisher auffallender Weise nicht hatten gewonnen werden können. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer unterzog ich mich der Aufgabe, und es gelang mir in der That folgende Säureester des Acetoxims darzustellen:

Der Essigsäureester $\frac{CH_3}{CH_3}{>}C = N{-}O\,.\,(C_2H_3O)$ ist bereits von Janny dargestellt worden, welcher ihn aus Acetoxim mittelst Essigsäureanhydrid gewann. Da er ihn aber als eine mit Wasser mischbare, weder krystallisirende, noch destillirende Flüssigkeit erhielt, deren völlige Reinigung daher unmöglich war, schien es mir von Interesse, die Darstellung nach der Hinsberg'schen Methode zu versuchen. Ich habe indessen auch so nur das von Janny beschriebene, wenig charakteristische Product erhalten. Ich brachte zu der wässerigen Lösung des Acetoximes 1 Molekül Essigsäureanhydrid und verdünnte Natronlauge. Die Acetylirung erfolgte fast augenblicklich unter starker Wärmeentwicklung. Der gebildete Säureester wird mit Aether extrahirt, nach dessen Verdunsten er als klare, stark nach Essigsäure riechende, gelbe Flüssigkeit zurückbleibt, die zur weiteren Reinigung der fractionirten Destillation unterworfen wird. Das zwischen 140° und 180° übergehende Destillat enthält den grössten Theil des Esters, hierbei tritt jedoch immer eine beträchtliche Zersetzung ein, die selbst beim Destilliren im Vacuum nicht ganz vermieden werden konnte. Ziemlich rein erhält man ihn, durch tage- bis wochenlanges Stehenlassen über Schwefelsäure und Aetzkali im Vacuum.

0.104 g Substanz gaben bei 17° und 749 mm Barometerstand 11 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	12.26	12.76 pCt.

Beim Kochen mit Alkalien wird der Ester in seine Componenten zerlegt, die durch die bekannten Reactionen leicht nachgewiesen werden konnten.

Der Isobuttersäureester = $\frac{CH_3}{CH_3}{>}C = N\,.\,O(C_4H_7O_2)$ wurde in derselben Weise als gelbes Oel erhalten, das sich aber bei versuchter Reinigung durch fractionirte Destillation vollständig zersetzte.

Weit günstigere Resultate erzielte ich bei der Darstellung des Benzolsulfosäureesters $= \frac{CH_3}{CH_3}{>}C = N.O - SO_2.C_6H_5$. Zu der concentrirten wässerigen Lösung des Acetoxims (1 Mol.) fügte ich Benzolsulfochlorid (1 Molekül) und Natronlauge in geringem Ueberschuss. Das Gemisch erwärmt sich ziemlich stark dabei. Nach tüchtigem Durchschütteln scheidet sich ein gelblich weisser, fester Körper aus, der durch seine Leichtlöskeit in Alkohol, Aether und Ligroïn einige Schwierigkeit bei der Reinigung durch Umkrystallisiren bietet. Am schönsten erhielt ich ihn durch Lösen in Aether, zu welchem dann tropfenweise Ligroïn gesetzt wird, bis eben eine Trübung eintritt. Nach kurzer Zeit scheidet sich der Ester dann in langen farblosen Nadeln aus, die scharf bei 52.5° schmelzen. Höher erhitzt, zersetzt er sich bei 128° mit explosionsartigem Zischen (bei grösseren Mengen in recht gewaltsamer Weise) unter Bildung von Benzolsulfosäure, die nach Ueberführung in ihr Amid leicht durch den Schmelzpunkt 149° idendificirt werden kann; ihre Bildung wurde ferner durch eine Analyse des daraus dargestellten Baryumsalzes bestätigt. Der Stickstoff geht zum Theil als Ammoniak fort, und nur ein geringer Theil (ca. $^1/_5$) entweicht als freier Stickstoff.

Der Kohlenstoff verwandelt sich zum Theil in Kohlensäure.

Die Analysen des Acetoxim-Benzolsulfosäureesters ergaben:

I. 0.1573 g Substanz gaben 0.1767 g $BaSO_4$ = 0.02425 g Schwefel.

II. 0.3241 g Substanz gaben 18.4 ccm feuchten Stickstoff bei Temp. = 11° und Barom. = 754 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_3S$		Gefunden I.	Gefunden II.	
S	15.02	15.42	—	pCt.
N	6.57	—	6.71	»

Der

p-Toluolsulfosäureester, $\frac{CH_3}{CH_3}{>}C = N.O.SO_2.C_6H_4(CH_3)$, wird in gleicher Weise dargestellt, indem man zu der alkoholischen Lösung des Säurechlorides Natronlauge und Oxim bringt und tüchtig durchschüttelt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er weisse Krystallschuppen, die bei 89° schmelzen. Auch dieser Körper zeigt, wenn auch in viel geringerem Maasse, die Eigenschaft, sich unter explosionsartigem Geräusch zu zersetzen, und zwar bei 135°.

I. 0.1054 g Substanz gaben 0.1094 g $BaSO_4$ = 0.01502 g Schwefel.

II. 0.234 g Substanz gaben 12.4 ccm feuchten Stickstoff bei Temp. = 10° und Barom. = 758 mm.

Ber. für $C_{10}H_{13}NO_3S$		Gefunden I.	Gefunden II.	
S	14.10	14.25	—	pCt.
N	6.17	—	6.33	»

Der

β-Naphtalinsulfosäureester, $\frac{CH_3}{CH_3}>C = N.O.SO_2.C_{10}H_7$,

bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose, häufig aber schwach röthlich gefärbte Blättchen, bei 87° schmelzend.

Bei den Analysen gaben:

I. 0.0737 g Substanz 0.0662 g $BaSO_4$ = 0.0091 g Schwefel.

II. 0.2045 g Substanz 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei Temp. = 12° und Barom. = 758 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_3S$	Gefunden I.	II.	
S	12.17	12.33	—	pCt.
N	5.32	—	5.38	»

Obgleich die Einführung von Säureradicalen in das Acetoxim ziemlich leicht erfolgt, so gelang es mir doch nicht, Methyl- oder Aethyläther desselben darzustellen, wie es auch bisher nicht möglich war, ein Chlorid des Oximes auf diese Weise zu erhalten.

Campheroxim.

Ich habe auch versucht in der angegebenen Art Ester des Campheroxims zu erhalten. Der Versuch ergab aber ein anderes Resultat. Es bildete sich nur, wie bei so vielen Reactionen das Anhydrid des Campheroxims, das Campholensäurenitril. Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid und Natronlauge auf suspendirtes Campheroxim erhielt ich ein Oel vom Schmelzpunkt 216—218° und den Eigenschaften des Campholensäurenitrils.

Benzophenonoxim.

Ueberraschend waren die Resultate, die ich durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid, *p*-Toluolsulfosäurechlorid und Naphtalinsulfochlorid bei Gegenwart von Wasser und Alkali auf Benzophenonoxim erhielt. Lässt man zu der alkoholischen Lösung des Benzophenonoxims Benzolsulfochlorid und so lange Natronlauge zufliessen, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr auflöst, so scheidet sich nach tüchtigem Durchschütteln ein gelblicher Körper ab, der nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 163° schmilzt und keine Schwefelreaction giebt. Es ist hierbei das Benzophenonoxim nach der Beckmann'schen Umlagerung in Benzanilid übergegangen. Leicht nachweisen lässt sich diese Reaction durch eine Spaltung des resultirenden Körpers durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160° mit concentrirter Salzsäure. Der Körper zerfällt hierbei in Benzoësäure — kenntlich am Schmelzpunkt 120° — und Anilin; dieses wurde ausser durch die bekannte Reaction mit Chlorkalk u. s. w. durch

Ueberführung in Tribromanilin identificirt. Die gleiche Umlagerung des Benzophenonoxims bewirken auch die beiden anderen, zuvor genannten Säurechloride. Eine Stickstoffbestimmung des mittelst Naphtalinsulfochlorid erhaltenen Benzanilides ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	7.11	7.23 pCt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

570. Hermann Wege: Zur Kenntniss der Desoxybenzoïne.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vorversuche, welche vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, schienen anzudeuten, dass sich die von den Xylolen ableitenden Desoxybenzoïne nicht oder doch weniger leicht alkyliren lassen, als das Dexoxybenzoïn und seine bisher untersuchten Analogen; ja es schien anfangs, als ob die Derivate der drei isomeren Xylole sich verschieden verhalten, indem eines der drei Desoxybenzoïne der Alkylirung hartnäckig widerstand. Hr. Prof. V. Meyer übertrug mir deshalb die Aufgabe, diese Frage aufzuklären. Meine Versuche zeigten, dass die beobachtete Abnormität ihre Ursache in der schwierigeren Reindarstellbarkeit der genannten Desoxybenzoïne hat. Bereitet man sich dieselben völlig rein, was allerdings bei der geringen Krystallisationstendenz Mühe und vor allem ruhiges Abwarten erfordert, so findet man, dass dieselben sich bei vorsichtigem Arbeiten ganz glatt in Alkylderivate überführen lassen.

Dargestellt werden die drei Ketone aus reinem Phenylessigsäurechlorid und den betreffenden Xylolen nach der bekannten Friedel-Crafts'schen Synthese.

Das Benzyl-*o*-Xylylketon, $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_3(CH_3)_2$, bildet schöne, gelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 95°. Es siedet unzersetzt zwischen 210—220° unter einem Druck von 25 mm und ist in Alkohol, leichter in Aether und Ligroïn löslich. Bei der Analyse gaben 0.2346 g Substanz 0.7354 g Kohlensäure und 0.1538 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O$	Gefunden
C	85.71	85.49 pCt.
H	7.14	7.28 »

Sein Oxim krystallisirt aus Ligroïn in farblosen, glänzenden Nadeln.

Bei der Einwirkung von Benzylchlorid (1 bis 1½ Molekül) auf Benzyl-*o*-Xylylketon erhält man bei Gegenwart von Natriumalkoholat nach halbstündigem Kochen auf dem Wasserbade das benzylirte Product als ein Oel, das bei niederer Temperatur sehr allmählich fest wird, so dass es umkrystallisirt werden kann. Es scheidet sich aus Ligroïn in Form von glänzenden Nadeln ab, die den Schmelzpunkt 75° zeigen. Analysirt ergaben sich folgende Zahlen:

0.1267 g Substanz lieferten 0.4068 g Kohlensäure und 0.0854 g Wasser.

Ber. für $C_6H_5-CH<^{CH_2-C_6H_5}_{CO-C_6H_3(CH_3)_2}$		Gefunden
C	87.898	87.57 pCt.
H	7.006	7.48 »

Das entsprechende Isobutylbenzyl-*o*-xylylketon,

$$C_6H_5-CH(C_4H_9)-CO-C_6H_3(CH_3)_2,$$

bildet farblose bis schwach gelblich gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 91.5° C.

Das Benzyl-*m*-xylylketon stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein dickes, gelbes Oel dar, das in der Kälte bei monatelangem Stehen mikroskopische Krystalle ausscheidet, die in erheblicher Menge zu isoliren mir bisher nicht möglich war. Es ist leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol und siedet bei 22 mm Druck zwischen 206 und 208°. Die Analyse ergab:

0.1113 g Keton gaben 0.0752 g Wasser und 0.3499 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C	85.71	85.74 pCt.
H	7.14	7.51 »

Ein in der oben beschriebenen Weise dargestelltes benzylirtes Benzyl-*m*-xylylketon, $C_6H_5-CH(C_6H_5-CH_2)-CO-C_6H_3(CH_3)_2$, hat dasselbe Aussehen und zeigt dasselbe Verhalten wie das *m*-Keton. Es siedet unzersetzt bei 365—375°. Seine Analyse ergab:

0.3854 g Substanz gaben 1.2402 g Kohlensäure und 0.2413 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	87.898	87.76 pCt.
H	7.006	6.96 »

Gleichfalls ein gelbes syrupöses Oel ist das Benzyl-*p*-xylylketon, $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_3(CH_3)_2$ *p*-, das selbst bei einer Temperatur von —12° bisher nicht zum Erstarren zu bringen war. Da es indessen bei sehr langem Stehen Ansätze zur Krystallisation zeigt, habe ich es an einem kühlen Ort aufgestellt und hoffe es mit der Zeit noch zur Krystallisation zu bringen. Sein Siedepunkt liegt bei 26 mm Druck zwischen 220 und 230°. Analysirt resultiren folgende Zahlen:

0.1426 g Substanz gaben 0.4471 g Kohlensäure und 0.0929 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O$	Gefunden
C	85.71	85.51 pCt.
H	7.14	7.31 »

Das Oxim des *p*-Ketons ist fest und schmilzt bei 99°.

0.2674 g Oxim gaben bei 15° und 768 mm Barom. 13.05 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für $C_{16}H_{17}NO$	Gefunden
N	5.86	5.78 pCt.

Gleichfalls einen krystallinen Körper von gelbrother Farbe erhielt ich bei der Behandlung des *p*-Ketons mit Phenylhydrazin, also das Hydrazon: $C_6H_5-CH_2-C\begin{array}{l}\diagup N-NH\,.\,C_6H_5\\ \diagdown C_6H_3(CH_3)_2\ p\text{-}\end{array}$, welches bei 96° schmilzt.

Stickstoffbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
N	8.92	9.07 pCt.

Wie zu erwarten war, lässt sich auch hier die Benzylirung durchführen. Bei der Rectificirung erhielt ich das Product als schweres gelbes Oel, zwischen 370 und 380° übergehend, das nach dem Erkalten zu farblosen kleinen Krystallen vom Schmelzpunkte 60.5° erstarrte.

0.1267 g dieses Körpers gaben 0.4068 g Kohlendioxyd und 0.0854 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	87.898	87.57 pCt.
H	7.006	7.498 »

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

571. Emil Feith: Ueber Abkömmlinge des Mesitylens.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das aus Acetylchlorid und Mesitylen leicht gewinnbare Acetomesitylen habe ich zum Ausgangspunkt für die Darstellung einiger Mesitylenderivate gewählt. Ueber denselben Gegenstand liegen bereits Mittheilungen von Claus [1]) und von Dittrich und V. Meyer [2]) vor. Im Folgenden berichte ich kurz über die Resultate meiner Versuche, soweit sie die genannten Publicationen ergänzen.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 41, 504.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **264**, 138; vgl. ferner Dittrich und V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. **266**, 29.

Die durch Oxydation des Acetomesitylens mit Kaliumpermanganat gewinnbare Mesitylglyoxylsäure, $(CH_3)_3C_6H_2 . CO . CO_2H$, wurde noch durch die Untersuchung des Baryum- und Zinksalzes und des Methylesters näher charakterisirt. In dem Baryumsalz fand Claus einen Wassergehalt von 2½ Mol. an; bei meinen Versuchen enthielt dasselbe lufttrocken 3 Mol. Wasser, verlor davon zwei über Schwefelsäure, das dritte bei 100°.

Ber. für $C_{22}H_{22}O_6Ba + 3H_2O$			Gefunden
$2H_2O$	6.28 pCt.	Verlust im Exsicc.	6.45 pCt.
$3H_2O$	9.42 »	» bei 100°	9.15 »

Die Baryumbestimmung im wasserfreien Salz ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ba	26.41	26.34 pCt.

Das Zinksalz, $C_{22}H_{22}O_6Zn + 4H_2O$, bildet glänzende Blättchen, verliert 3 Mol. Wasser im Exsiccator, das vierte bei 100°.

	Berechnet		Gefunden
$3H_2O$	10.40 pCt.	Verlust im Exsicc.	10.06 pCt.
$4H_2O$	13.87 »	» bei 100°	14.00 »

Am wasserfreien Salz wurde die Zinkbestimmung ausgeführt.

	Berechnet	Gefunden
Zn	14.55	14.47 pCt.

Der Methylester, $C_{11}H_{11}O_3(CH_3)$, ist flüssig und siedet unter 100 mm Druck bei etwa 170°.

	Berechnet	Gefunden
C	69.87	69.23 pCt.
H	6.81	6.74 »

Zersetzung der Mesitylglyoxylsäure durch Erhitzen.

Analog der Phenylglyoxylsäure[1]) zersetzt sich auch die Mesitylglyoxylsäure beim Erhitzen theilweise in Kohlenoxyd und Trimethylbenzoësäure, theilweise in Kohlensäure und Trimethylbenzaldehyd. Der Versuch wurde mit Portionen von etwa 10 g im Kohlensäure-Strom ausgeführt; bald nachdem die Säure geschmolzen war, stellte sich eine stürmische Gasentwicklung ein; ich hielt dieselbe unter vorsichtiger Wärmezufuhr im Gange; erst als sie aufhörte, wurde der Inhalt des Siedekölbchens mit stärkerer Flamme abdestillirt. Man erhält ein farbloses Destillat, das zu einer öldurchtränkten Krystallmasse erstarrt und ein Gemisch von Trimethylbenzaldehyd und Trimethylbenzoësäure darstellt; durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Soda lassen sich die beiden Bestandtheile leicht von einander trennen.

[1]) Claisen: Diese Berichte X, 1666.

Die Trimethylbenzoësäure $(CH_3)_3 C_6 H_2 . CO_2 H$ ist von Claus [1]) durch Oxydation der Mesitylglyoxylsäure erhalten. Seiner Beschreibung füge ich einige Angaben über ihren Methylester zu; derselbe krystallisirt in hübschen Blättchen, schmilzt bei 139—140° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich:

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_2 . CH_3$	Gefunden
C	74.13	74.06 pCt.
H	7.88	8.10 »

Den Trimethylbenzaldehyd, $(CH_3)_3 C_6 H_2 . CHO$, erhält man aus der mit Soda geschüttelten ätherischen Lösung nach dem Verjagen des Aethers als bittermandelartig riechendes Oel, welches unzersetzt zwischen 235 und 240° unter gewöhnlichem Druck destillirt.

	Berechnet	Gefunden
C	81.06	80.78 pCt.
H	8.13	2.27 »

Die Substanz zeigt einige der gewöhnlichen Aldehydreactionen nicht oder wenigstens nur in unbestimmter Weise; so bleibt fuchsinschweflige Säure, mit ihrer alkoholischen Lösung zusammengebracht, farblos und nimmt erst nach längerer Zeit eine blassrothe Färbung an; beim Zusammenbringen mit Natriumbisulfidlösung tritt keine Reaction ein, erst nach tagelangem Stehen schien eine Krystallbildung zu beginnen. Ihre Aldehyd-Natur kann gleichwohl nicht angezweifelt werden, da sie an der Luft allmählich durch Oxydation zu Trimethylbenzoësäure krystallinisch wird und ohne Schwierigkeit in ein Oxim und ein Hydrazon übergeführt werden kann.

Das Oxim, $(CH_3)_3 C_6 H_2 . CH : N . OH$, — auf übliche Weise in wässerig-alkoholischer Lösung mit alkalischem Hydroxylamin dargestellt — bildet kleine, verästelte Nadeln, schmilzt bei 127° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich; es löst sich sehr leicht in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren ausgefällt.

	Berechnet	Gefunden
N	8.61	8.50 pCt.

Das Hydrazon, $(CH_3)_3 C_6 H_2 . CH : N . NH . C_6 H_5$, bildet sich beim Zusammenbringen des Aldehyds mit Phenylhydrazin unter bedeutender Wärmeentwickelung; zwecks vollständiger Ueberführung wurde ein kleiner Ueberschuss von Phenylhydrazin angewendet, und die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Das Hydrazon schiesst aus verdünntem Alkohol in schönen, farblosen, glänzenden Kryställchen an, die aber an der Luft sehr veränderlich sind und bald zu einer weichen, harzigen Masse zerfliessen. Es ist mir daher nicht möglich, einen genauen Schmelzpunkt anzugeben.

	Berechnet	Gefunden
N	11.80	12.10 pCt.

[1]) a. a. O., 506.

Mesitylglykolsäure oder Trimethylmandelsäure, $(CH_3)_3C_6H_2.CH(OH).CO_2H$.

Die Reduction der Mesitylglyoxylsäure zu Mesitylglykolsäure gelingt leicht und fast quantitativ unter folgenden Bedingungen: 1 g der Säure wird mit 20 g Wasser übergossen und durch Zusatz von Alkali bis zur schwach alkalischen Reaction in Lösung gebracht; zu dieser Lösung fügt man das Dreifache der theoretischen Menge $2^1/_2$procentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen unter häufigem Umschütteln und gelindem Erwärmen. Nach Beendigung der Gasentwickelung wird aus der vom Quecksilber abgegossenen Lösung durch Salzsäure die Mesitylglykolsäure als dicker weisser Niederschlag gefällt, welcher mit Aether ausgeschüttelt wird. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die Säure als strahlig krystallinische Masse zurück; durch Krystallisation aus Wasser erhält man sie in prächtig ausgebildeten, grossen wasserhellen Tafeln. Sie schmilzt bei 147°, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
C	68.01	67.64 pCt.
H	7.01	7.35 »

Das Silbersalz, $C_{11}H_{13}O_3Ag$, stellt einen amorphen, käsigen Niederschlag dar.

	Berechnet	Gefunden
Ag	35.88	35.54 pCt.

Der Methylester, $C_{11}H_{13}O_3.CH_3$, — durch Erwärmen des Silbersalzes mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung dargestellt — wurde zuerst als bräunlicher Syrup erhalten, der im Vacuum über Schwefelsäure allmählich fest wurde; aus Ligroïn schoss er nun in farblosen warzenförmigen Krystallaggregaten an; er schmilzt bei 92°.

	Berechnet	Gefunden
C	69.20	68.69 pCt.
H	7.71	7.78 »

Das Chloralid, $\begin{array}{l}(CH_3)_3C_6H_2.CH-O \\ \qquad\qquad\quad\ | \\ \qquad\qquad\ CO-O\end{array}\!\!>CH.CCl_3$, wurde durch zweitägiges Erwärmen der Säure mit etwas mehr als der äquivalenten Menge wasserfreien Chlorals auf 120—130° bereitet. Der dickflüssige Rohrinhalt wurde beim Waschen mit Wasser fest; aus Ligroïn resultirten hübsch ausgebildete Tafeln vom Schmelzpunkt 125°, die in Benzol, Chloroform, Aether leicht, in Alkohol weniger leicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
Cl	32.91	32.68 pCt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

572. Emil Feith und S. H. Davies: Ueber die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Acetomesitylen.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In den Untersuchungen über das Acetomesitylen und dessen Abkömmlinge, die der Eine von uns auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer unternommen hat, sollte auch ein Oxim des Acetomesitylens dargestellt werden, was jedoch durch Erhitzen dieses Ketons mit Natron und salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade nicht gelang. Nun wurde 1 Molekül Keton (½ g in 2 ccm absolutem Alkohol) in einem Bombenrohr mit 3 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin, das pulverisirt in Alkohol suspendirt war, zusammengebracht und 6 Stunden bei 160° C. erhitzt. Die dunkel gefärbte alkoholische Lösung wurde von dem überschüssigen salzsauren Hydroxylamin abfiltrirt, der Alkohol verdunstet. Die erhaltene krystallinische Masse wurde mit Wasser ausgewaschen, wieder in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit wenig Thierkohle aufgekocht und heiss filtrirt. Aus der fast farblosen Lösung schieden sich schöne lange farblose Nadeln aus, welche durch Absaugen der Mutterlauge und Nachwaschen völlig rein erhalten wurden und sich als atlasglänzende breite Nadeln zeigten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 216—217°. Die hervorragendste Eigenschaft des Körpers ist seine ausserordentlich leichte Sublimirbarkeit; beim gelinden Erhitzen verflüchtigt er sich und setzt sich alsbald in dichten wolligen Nadeln wieder an.

Die Zusammensetzung des Körpers ist die des erwarteten Oximes, allein seine völlige Unlöslichkeit in Alkali bewies, dass er zur Klasse der Oxime nicht gehören kann.

Die Analysen ergaben:

Stickstoffanalyse:

Substanz 0.1616 g. Temperatur 24° C. Volum des mit Wasserdampf gesättigten Stickstoffs 11.4 ccm. Barometerstand 741 mm.

	Gefunden	Berechnet
N	7.71	7.91 pC.

Kohlenwasserstoffanalyse:

Substanz 0.212 g. Kohlensäure 0.578 g. Wasser 0.167 g.

	Gefunden	Berechnet
C	74.36	74.6 pCt.
H	8.75	8.5 »

Obgleich diese Resultate der Formel $C_6H_2(CH_3)_3CNOH.CH_3$ entsprechen war doch leicht zu beweisen, dass dem Körper eine durchaus andere Constitution zukommt.

Beim

Erhitzen mit Salzsäure im Rohre

zerfällt er nämlich keineswegs in Hydroxylamin und das zugehörige Keton, sondern er wird glatt in Mesidin umgewandelt, unter Abspaltung von Essigsäure. Das Mesidin wurde rein erhalten und durch Beobachtung seines Siedepunktes und seiner sonstigen Eigenschaften identificirt.

Die Analyse seines salzsauren Salzes ergab:

0.1139 g Substanz lieferten 0.0935 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	20.69	20.35 pCt.

Die wässerige Lösung haben wir auch untersucht; sie gab die Reactionen auf Essigsäure: nämlich die Essigesterbildung und das aus heissem Wasser krystallisirbare Silbersalz.

Die Spaltungsproducte sind also Mesidin und Essigsäure, und hieraus müssen wir schliessen, dass der untersuchte Körper Acetomesidin ist:

$$C_6H_2(CH_3)_3NH.COCH_3 + H_2O = C_6H_2(CH_3)_3NH_2 + CH_3COOH.$$

In der That stimmen alle Eigenschaften des Körpers mit denen des bekannten Acetylmesidins überein.

Demnach hat sich hier direct die Beckmann'sche Umlagerung vollzogen; das, wie es scheint, gar nicht existenzfähige Oxim verwandelt sich sogleich bei seiner Bildung in das Isomere, nach der Gleichung:

$$\left[C_6H_2(CH_3)_3C\begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}\right] = C_6H_2(CH_3)_3NH.CO.CH_3.$$

Da man annehmen konnte, dass die Salzsäure des salzsauren Hydroxylamins die Umlagerung verursache, so wurde die Reaction bei Gegenwart von essigsaurem Natron wiederholt. Aber auch hier entstand dasselbe Product, während doch Salzsäure nicht vorhanden war. Diese, sowie ähnliche Beobachtungen, welche Auwers und Hantzsch gemacht haben, sprechen dafür, dass in der That gewisse aromatische methylirte Ketone nicht im Stande sind, Oxime zu bilden, sondern dass diese sich sogleich isomerisiren.

Aehnliche Versuche wurden mit 1) Acetophenon; 2) Acetopseudocumol; 3) Propiomesitylen gemacht. Es hat sich herausgestellt, dass mit Acetophenon und salzsaurem Hydroxylamin auf die oben gegebene Weise keine Einwirkung erzielt wird; mit Acetopseudocumol gleichfalls; dagegen haben wir mit Propiomesitylen nach 30stündigem Erhitzen bei 180° eine äusserst minimale Menge von Krystallen erhalten, das übrige Keton blieb unverändert.

Die Krystalle lösen sich nicht in Kalilauge. Schmelzpunkt 154.5°. Die geringe Ausbeute erlaubte keine weitere Untersuchung.

Nach Crismer[1]) versuchten wir mit Zinkchloridhydroxylamin ($ZnCl_2\,2\,NH_2OH$) auf Propiomesitylen zu reagiren, doch wurde bei sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade keine Einwirkung erzielt.

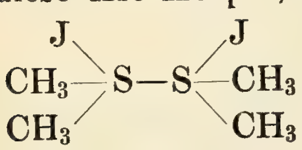
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

573. S. H. Davies: Zur Kenntniss der Alkyl- und Acidyl-Sulfide.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt von Hrn. W. Will.)

Da die Alkylsulfide sich sehr leicht mit Alkyljodiden zu Sulfinen vereinigen, so habe ich untersucht, ob die Alkyldi- und Trisulfide einer ähnlichen Reaction fähig seien. Es erschien immerhin möglich, auf diese Art Körper, wie die Verbindung:



u.s.w. zu erhalten, die in mancher Hinsicht Interesse bieten würden. In Bezug auf hierüber früher angestellte Versuche fand ich nur eine kurze, ohne Literaturnachweis gegebene Angabe in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie[2]) nach welcher aus Aethyldisulfid und Jodäthyl nur das gewöhnliche Sulfinjodür entsteht. Meine Versuche ergaben in der That, dass stets nur derartige Körper gebildet werden.

Methyldisulfid wurde nach dem bequemen Verfahren von Klason (Ber. 20, 3408), aus methylschwefelsaurem Natrium und Natriumdisulfid dargestellt. Das zwischen 108.5 bis 109.5° siedende Product enthielt 67.68 pCt S. (68.09 berechnet).

Erhitzung mit Methyljodid.

Etwa 3 Mol. CH_3J erhitzte man im zugeschmolzenen Rohre 3 oder 4 Stunden mit 1 Mol. $(CH_3)_2S_2$ bei 100°.

Das dunkelgefärbte klebrige Product wurde mit Wasser behandelt, filtrirt und die Lösung unter Zusatz von Thierkohle gekocht, nochmals filtrirt und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure verdampft.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 223.

[2]) Beilstein, 1, 347.

So erhielt man schöne weisse Nädelchen.

Die Analyse ergab:

1.1589 g Substanz = 1.3236 g HgJ = 61.75 pCt J,
berechnet nach der Formel $(CH_3)_3JS$ = 62.25 pCt. J,
dagegen verlangt die Formel: $S_2(CH_3)_4J_2$: 67.19 pCt. J.

Ein Theil des Jodides wurde in das Chlorid und dann in das Platinsalz verwandelt. Letzteres wurde analysirt:

0.8176 g Salz gaben 0.2808 g Pt oder 34.35 pCt. Pt,
berechnet für $[(CH_3)_3SCl]_2PtCl_4$ = 34.67 pCt.

Methyltrisulfid wurde durch Destillation von Methylschwefelsaurem Natrium und Natriumtrisulfid bereitet.

Die zwischen 165° und 170° siedende Portion wurde genau in derselben Weise mit CH_3J erhitzt und gab ein ähnliches Product, das nach passender Reinigung bei der Analyse gab:

0.4632 g Salz = 0.5314 g J = 6200 pCt. J.

Das Platin-Salz gab:

0.27605 Salz = 0.0954 Pt = 34.56 pCt. Pt,
berechnet = 34.67 » »

Im weiteren Verfolg dieser Versuche beabsichtigte ich zunächst die Einwirkung des

Acetylsulfides

auf Alkyljodide zu untersuchen. Hierbei stellte sich indessen heraus, dass dieser Körper, den schon verschiedene Forscher unter den Händen gehabt und weiter verarbeitet haben, in der That entweder bisher noch gar nicht oder jedenfalls nur in gänzlich unreinem Zustande erhalten worden ist. Nach den bisherigen Angaben bildet das Acetylsulfid eine Flüssigkeit vom Sdp. 121°[1]). Ohne Zweifel haben die Forscher, von welchen diese Angabe herrührt, nur mit etwas Schwefelverbindungen verunreinigte Essigsäure in den Händen gehabt, da in Wirklichkeit der Siedepunkt der Verbindung um 36° C. höher liegt.

Acetylsulfid oder Thioessigsäureanhydrid,

$$S<\begin{matrix}CO\,CH_3\\CO\,CH_3\end{matrix}.$$

Ich habe die von Kekulé[2]) angewendete Reaction gebraucht, nämlich nach dem Schema:

$$P_2S_5 + 5\begin{matrix}CH_3\,CO\\CH_3\,CO\end{matrix}>O = 5\begin{matrix}CH_3\,.\,CO\\CH_3\;\;CO\end{matrix}>S + P_2O_5$$

Schwefelphosphor und Essigsäureanhydrid auf einander wirken lassen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 90, 312.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 123, 278.

Zuerst wurden 160 g Phosphorpentasulfid mit 90 g reiner Essigsäure destillirt. Die Reaction tritt bei gelinder Erwärmung ein und setzt sich dann von selbst fort. Das Destillat unterwarf man der fractionirten Destillation und erhielt drei Portionen:

1. siedet circa bei 93° (Thioessigsäure);
2. » » » 115—124°;
3. » » » 155—160°.

Die mittlere Portion gab durch weiteres Fractioniren reinen Eisessig und keine Spur von Acetylsulfid, während nach den bisherigen Angaben in ihr das Anhydrid hätte enthalten sein sollen.

Dieser Versuch wurde vielmals wiederholt mit grösseren Quantitäten, und um Zersetzung zu vermeiden, habe ich im Vacuum fractionirt.

Die Resultate waren immer die gleichen; ich habe keine Spur von einem bei 121° siedenden Körper bekommen, aber immer eine bedeutende Menge von einer gelben Flüssigkeit, die bei 155—160° siedet.

Diese Substanz hat Kekulé erwähnt, aber nicht analysirt, ich habe dieselbe daher einer näheren Untersuchung unterzogen.

Fünf Verbrennungen wurden gemacht, aber da die Substanz Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, waren die Resultate nicht constant.

Im Durchschnitt ergab die Analyse:

C	38.50 pCt.
H	4.78 »
S	22.87 »
O	33.85 »
	100.00 pCt.

Ein anderer Theil, den ich sofort im Vacuum destillirt hatte, wurde analysirt.

Bei einem Druck von 20 mm siedete er bei 66—67°.

1. Aus 0.1905 g Flüssigkeit gewonnen:
   0.09845 g Wasser = 5.74 pCt. Wasserstoff und
   0.2760 g Kohlensäure = 39.51 pCt. Kohlenstoff.
2. Aus 0.2189 g Flüssigkeit gewonnen:
   0.1005 g Wasser = 5.10 pCt. Wasserstoff;
   0.3175 g Kohlensäure = 39.55 pCt. Kohlenstoff.

Schwefelbestimmungen:

I. 0.2657 g Substanz gaben 0.4919 g $BaSO_4$ = 25.43 pCt. Schwefel.
II. 0.2444 g Substanz gaben 0.4536 g $BaSO_4$ = 25.48 pCt. Schwefel

	Gefunden				Ber. für $\frac{CH_3CO}{CH_3CO}>S$
C	39.51	39.55	—	—	40.67 pCt.
H	5.74	5.10	—	—	5.09 »
S	—	—	25.43	25.43	27.11 »
O	—	—	—	—	27.11 »
					99.98 pCt.

Diese Analyse, wie die später mitzutheilenden Versuche, zeigen, dass die Substanz nahezu reines Thioessigsäureanhydrid ist. Kekulé hat eine Analyse seines vermeintlichen Thioessigsäureanhydrides mitgetheilt[1]), in welcher er 14.78 pCt. Schwefel fand. Nach seiner Mittheilung beträgt die berechnete Zahl 15.68. Dies ist aber ein Rechenfehler. In Wahrheit beträgt die berechnete Menge 27.11 pCt.

Ich habe nun das Acetylsulfid nach der andern, von Kekulé angegebenen Darstellungs-Methode bereitet, gemäss der Gleichung:

$$Pb\begin{matrix}<SOC.CH_3 \\ <SOC.CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3COCl \\ CH_3COCl\end{matrix} = PbCl_2 + 2\begin{matrix}CH_3CO \\ CH_3CO\end{matrix}>S.$$

Ich erhielt etwas Thioessigsäure, aber der grösste Theil des Destillates siedete wiederum bei 155—160°.

Die oben erwähnte Portion, die ich analysirt habe, siedet unter einem Druck von 747.5 mm bei 156—158° unter theilweiser Zersetzung in:

1. Thioessigsäure und
2. schwefel- und kohlenstoffhaltigen Rückstand.

Als der wahre Siedepunkt des möglichst gereinigten Thioessigsäureanhydrides ist also 157° zu bezeichnen.

Um ganz sicher seine Constitution zu bestimmen, habe ich die Producte seiner Zersetzung mit Wasser untersucht.

Aequivalente Mengen der Substanz und Wasser wurden 2 Stunden bei 100° in einem geschlossenen Rohr erwärmt. Hierbei war die Bildung gleicher Moleküle Essigsäure und Thioessigsäure zu erwarten.

Die übergegangene Flüssigkeit wurde fractionirt; sie siedete von 95—117°.

Ein von 95—100° siedender Theil zeigte alle Eigenschaften der Thioessigsäure, nämlich:

1. Geruch.
2. Mit Bleicarbonat grauen Niederschlag, der aus heissem Wasser in glänzenden Täfelchen krystallisirt und bald in Schwefelblei sich zersetzte.
3. Mit Quecksilberoxyd weisser Niederschlag, bald in schwarzes Schwefelquecksilber sich umwandelnd.
4. Mit Anilin lebhafte Wirkung; die Mischung erwärmt sich von selbst und die ganze Masse erstarrt zu Acetanilid; Schmelzpunkt 112.5 — 113.5°.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 123, 283.

Acetylsulfid ist eine hellgelbe, bei 157° unter geringer Zersetzung siedende Flüssigkeit von höchst unangenehmem und durchdringendem Geruch.

Es wird nur sehr langsam von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen.

Sein specifisches Gewicht ist grösser als 1.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

574. B. Goldberg: Zur Kenntniss der Fuchsinbildung.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer in den »Comptes Rendus« (108, p. 520) veröffentlichten Abhandlung über den Einfluss von Thiophen auf die Färbung der Derivate des Benzols theilt M. A. Bidet die höchst bemerkenswerthe Beobachtung mit, dass das Gemisch von ganz reinen, thiophenfreien Basen (Anilin, *o*- und *p*-Toluidin) beim Erhitzen mit Arsensäure nur Spuren von Fuchsin liefert, dagegen diejenigen Basen, die aus Nitroverbindungen hergestellt sind, denen man vor der Reduction etwas Nitrothiophen zugesetzt hat, dieselbe Farbmasse liefern, wie das gewöhnliche Rothöl.

Demnach soll der Process der Fuchsinbildung von der Anwesenheit, wenn auch minimaler Mengen, von Thiophenderivaten abhängig sein, die die Reaction einleiten, sei es in Form einer Contactwirkung oder auf eine andere unerklärliche Weise. Allein es lagen gewichtige Bedenken gegen die mitgetheilte Beobachtung selbst vor, denn nach den Untersuchungen von V. Meyer ist das Amidothiophen ein höchst unbeständiger Körper, der schon nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur verharzt und der deswegen im käuflichen Anilin unmöglich vorhanden sein kann, selbst wenn dasselbe aus thiophenreichem Material hergestellt wurde. Dass in der That das käufliche Anilin frei von Amidothiophen ist, wird durch die Ueberführung desselben mittels Diazotirens in thiophenfreies Benzol bestätigt. Das zugesetzte Nitrothiophen würde demnach bei der Reduction und der nachfolgenden Destillation zerstört werden und kann folglich auf die Reaction der Fuchsinbildung keinen Einfluss ausüben. Aus diesem Grunde war eine Wiederholung der Versuche von Bidet von Interesse. Ich habe dieselbe auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer ausgeführt. Die reinen Basen waren erstens nach dem Vorgang von Bidet

aus durch wiederholtes Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure von Nitrothiophen befreitem Nitrobenzol und *p*-Nitrotoluol dargestellt, zweitens aus thiophenfreiem Benzol und Toluol.

I. Nitrobenzol und Nitrotoluol waren so lange mit concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen behandelt, bis die zugesetzte Schwefelsäure ihre Farbe nicht mehr änderte und bis eine Probe mit alkoholischem Kali die charakteristische, höchst empfindliche Reaction des Dinitrothiophens nicht mehr hervorbrachte und dann in der üblichen Weise reducirt; die Basen wurden zweimal fractionirt, die aus Anilin genau bei 184^0 und die aus *p*-Toluidin bei 197^0 aufgefangen. Das Gemisch derselben gab beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid sofort eine prachtvolle violettrothe Schmelze, auch beim Erhitzen mit Arsensäure erhielten wir dieselbe Schmelze.

II. Um vollständig sicher zu sein, dass die Färbung bei dem intensiven Färbevermögen des Fuchsins nicht etwa von Spuren des sich dabei bildenden Körpers herrührt, wurde folgender Versuch ausgeführt, für den die Basen aus reinem, thiophenfreiem Benzol und durch wiederholtes Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure von Thiophenen befreitem Toluol dargestellt waren. Aus den reinen Basen wurde ein Gemenge von 2 Molekülen Anilin und 1 Molekül *p*-Toluidin hergestellt, und davon 0.9894 g mit 2.8 g Quecksilberchlorid und 2 g (überschüssigem) Anilin im Oelbade 1½ Stunden lang auf 180 bis 200^0 erhitzt. Gleichzeitig mit diesem Versuch wurden zum Vergleich 0.9740 g eines gleichen Gemenges der käuflichen Basen ebenfalls mit 2.8 g Quecksilberchlorid und 2 g überschüssigem, käuflichem Anilin in gleicher Weise behandelt. In beiden Fällen entstand eine prachtvolle violettrothe Schmelze. Die Schmelze aus den reinen Basen ward mit 100 ccm Alkohol, die aus den käuflichen mit dem gleichen Volumen Alkohol ausgezogen; in beiden Fällen erhielt man eine tiefrothe Farblösung. Um die Nüance besser vergleichen zu können, wurde aus beiden Farblösungen $^1/_{10}$ ccm mit 100 ccm Alkohol verdünnt, beide verdünnte Farblösungen waren fast identisch, die aus den reinen Basen herrührende besass eine noch reinere Nüance.

Nach diesen Versuchen darf wohl die Angabe von Bidet als eine irrthümliche betrachtet werden.

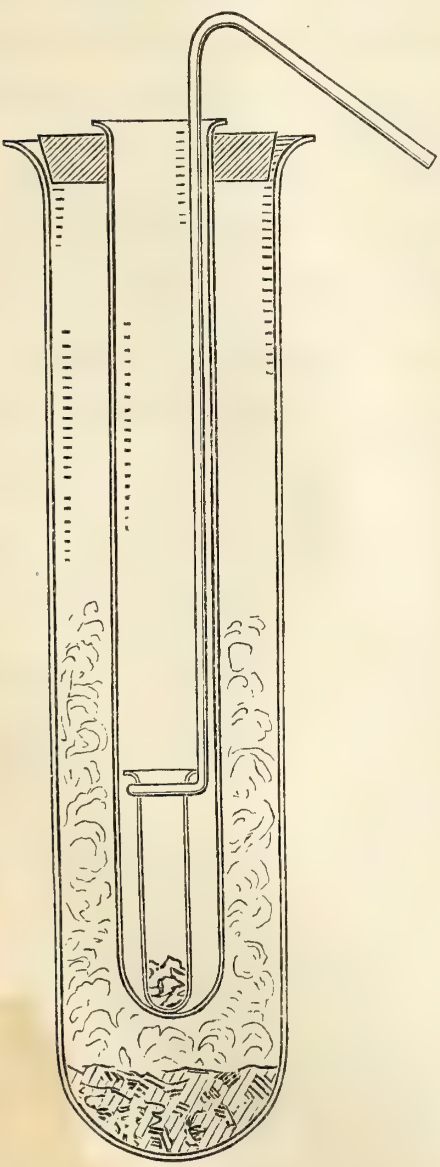
Für Versuche im Kleinen dürfte das Verfahren der Fuchsinbereitung durch Erhitzen mit der berechneten Menge Quecksilberchlorid bei Gegenwart von überschüssigem Anilin sehr zu empfehlen sein, man erhält dabei fast gar keine kohligen, amorphen Substanzen, was bei dem Arsensäureverfahren und den übrigen unvermeidlich ist.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, Juni 1891.

575. W. Remmler: Ueber die Trennung von Wismuth und Blei.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Schon früher hatte man die Flüchtigkeit des Wismuthchlorids gegenüber dem Bleichlorid zur Trennung der beiden Metalle benutzt. Rose[1]) und Fresenius[2]) berichten über diese Trennung und Vogel[3]) giebt in der Zeitschrift für analytische Chemie als beste Temperatur zur Trennung $360-370^0$ an und bemerkt dabei, man dürfe die Legirung nicht zu stark erhitzen, da sich sonst Bleichlorid verflüchtige, während bei zu schwachem Erhitzen Wismuthchlorid zurückbleibe. Da es nun, zumal für den Ungeübten, sehr schwierig ist, die richtige Temperatur zu treffen, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer die Trennung durch Erhitzen im Dampfe des siedenden Schwefels vorgenommen und gefunden, dass dies Verfahren sehr bequem und ohne jede Schwierigkeit eine sichere Trennung gestattet. — Beim ersten Versuche erhitzte ich Chlorblei im Schwefelbade, denn es war wichtig, zu erfahren, ob dasselbe bei der Temperatur des siedenden Schwefels sublimirt, zumal Vogel bemerkt, Chlorblei verflüchtige sich schon bei 400^0. Ich stellte einen kleinen Apparat zusammen, den ich auch für die folgenden Trennungen benutzte. In einem Reagensrohr von 20 cm Länge und 3—4 cm Durchmesser (vergleiche die Figur) befinden sich ca. 20 g Schwefel. In dieses Rohr ragt ein zweites, etwa 16 cm langes, dünneres Rohr hinein, welches oben durch einen Kork, der zugleich das dickere Rohr lose verschliesst, befestigt ist. Mittelst eines unten ringförmig gebogenen Glasstabes kann ein Gläschen mit der zu analysirenden Substanz eingelassen werden. Während des Erhitzens, das eine Stunde dauert, leitet man einen trockenen Chlorstrom in das Substanzgläschen. Drei diesbezügliche Versuche ergaben folgende Resultate:



[1]) Rose-Finkener, Bd. II, Seite 164.

[2]) Anleitung zur quantitativen Analyse, Band I, Seite 615.

[3]) Zeitschr. für analyt. Chemie XIII, 61.

Von 0.5004 g	Chlorblei	verloren	an	Gewicht	0.0008 g	=	0.0159 pCt.
» 0.5108 »	»	»	»	»	0.0006 »	=	0.0117 »
» 0.5054 »	»	»	»	»	0.0013 »	=	0.025 »

Diese Verluste sind so gering, dass sie auf das Ergebniss der Analyse von keinem Einfluss sein können.

Eben so wichtig war es, zu erfahren, ob Wismuthchlorid im Schwefelbade sich rasch und vollständig verflüchtigt. Zu diesem Zwecke brachte ich in das Gläschen zu einer abgewogenen Menge Chlorblei eine ebenfalls abgewogene Menge Schwefelwismuth und erhitzte im Schwefelbade, während Chlor eingeleitet wurde.

Nach einer Stunde wog ich das Gläschen und fand, dass das Gewicht der Mischung sich um das Gewicht des Schwefelwismuths vermindert hatte, womit festgestellt ist, dass bei dieser Temperatur Wismuthchlorid vollständig verflüchtigt wurde. Da bei der Analyse die zu trennenden Metalle meist in Form von Sulfiden vorliegen, so war es von Wichtigkeit, zu erfahren, ob sich Schwefelblei im Chlorstrome vollständig in Chlorblei umsetzt. Ich behandelte eine abgewogene Menge Schwefelblei in derselben Weise, bemerkte doch bald durch Ermittelung der Gewichtsänderung, dass sich das Schwefelblei nicht vollständig in Chlorid umgesetzt hatte, sondern dass die Masse zusammengeschmolzen und nur an der oberen Fläche vom Chlor angegriffen war. Es war daher anzunehmen, dass sich Schwefelblei vielleicht besser bei einer niederen Temperatur umwandeln würde, was auch folgender Versuch bestätigte. Es wurde das Schwefelblei zuerst eine Stunde im Xylolkocher, dann eine Stunde im Schwefelbade im Chlorstrome erhitzt. Nach dem Erhitzen im Xylolkocher nahm das Gewicht des Schwefelbleis = 0.2293 g um 0.0268 g zu; wäre das Schwefelblei vollständig in Chlorid umgewandelt worden, so hätten 0.2293 g um 0.0374 g zunehmen müssen. Die noch fehlende Gewichtszunahme von 0.0106 g wurde beim einstündigen Erhitzen im Schwefelbade erreicht, mithin war auf diesem Wege das Sulfid vollständig in Chlorid umgewandelt.

Es wurde nun versucht, die beiden Sulfide auf diese Art zu trennen. 0.1671 g Schwefelblei wurden mit 0.1718 g Schwefelwismuth vermischt, das Gemenge zuerst eine Stunde im Xylolkocher, dann eine Stunde im Schwefelbade erhitzt; zurück blieb das gebildete Chlorblei. 0.1671 g Schwefelblei ergab 0.1918 g statt 0.1944 g Chlorblei. Bei einem zweiten Versuche wurden 0.1828 g Schwefelblei mit 0.1792 g Schwefelwismuth auf dieselbe Art behandelt. 0.1828 g Schwefelblei ergab 0.2111 g statt 0.2126 g Chlorblei. Es wurden also in einer Mischung, welche enthielt: 42.17 pCt. Blei, gefunden: 42.09 pCt.;

ferner, bei Anwendung von 43.74 pCt. Blei: gefunden: 43.43 pCt. Die erlangten Resultate zeigen, dass auf diesem Wege eine vollständige Trennung der beiden Metalle möglich ist.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

576. Frederik J. Zinsser: Notiz über einige aromatische Nitrile.

(Eingegangen am 5. November; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die vorliegenden Versuche wurden im Sommer des vergangenen Jahres auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer von mir ausgeführt. Die Veröffentlichung derselben unterblieb, da ich genöthigt war, längere Zeit im Auslande zu verweilen. In der Zwischenzeit ist von M. Freund und P. Immerwahr[1]) eine Arbeit veröffentlicht worden, die in einigen Punkten mit der meinigen übereinstimmt. Wenn ich dieselben jetzt dennoch mittheile, so findet dies darin seinen Grund, dass ich glaube, die Arbeit der beiden Herren in der einen oder anderen Art ergänzen zu können.

Nach den Versuchen von V. Meyer und Neure[2]) lässt sich das Nitril der Diphenylessigsäure noch leichter und vollständiger alkyliren, als Benzylcyanid, wie dies bei der negativen Natur der Phenylgruppe zu erwarten war. Ich habe nun zu meiner Ueberraschung gefunden, dass sich weder fette Alkyle, noch das Radical CH_2-COOR in das Nitril einführen lassen, während dies doch beim Benzylcyanid gelingt. Dagegen fand ich die Angabe von V. Meyer und Neure für das Benzyl völlig bestätigt. Ein Grund für diese merkwürdige Abweichung kann zur Zeit nicht angegeben werden.

Bei diesem Anlass habe ich Versuche angestellt, um die Diphenylessigsäure leichter zugänglich zu machen. Dieselbe wurde bisher durch Erhitzen von Benzilsäure mit Jodwasserstoff im geschlossenen Rohre erhalten. Ich fand, dass letzteres unnöthig ist und dass man sie leicht und in guter Ausbeute erhält, wenn man Benzilsäure mit Jodwasserstoff (S.-P. 127°) und etwas rothem Phosphor 4 Stunden unter Rückfluss sieden lässt. Die Darstellung grösserer Mengen der Säure ist dadurch sehr erleichert. Das Nitril wurde bisher aus dem Amid mit Chlorphosphor erhalten. Bei weitem leichter und reiner erhält man es, wie ich fand, durch rasche Destillation des Amides mit Schwefelphosphor aus einer kleinen Retorte.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2845. [2]) Ann. Chem. Pharm. **250**, 141.

Da es auf keine Weise gelang, fette Radicale in das Molekül des Nitrils einzuführen, während dies mit Benzyl leicht gelingt, versuchte ich auch die Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf ein Gemisch des Nitrils mit Natriummethyl. Ich erhielt aber als Hauptproduct nur *p*-Dinitrostilben, welches ohne Mitwirkung des Nitrils entstanden war. Nebenbei entstanden kleine Quantitäten anderer Producte, welche wohl den gesuchten Körper enthalten mögen, jedoch in so kleinen Mengen, dass sie gegen diejenige des Hauptproductes ganz zurücktreten.

Bei der Reduction des Nitrils mit Natrium und Amylalkohol erhielt ich nicht, wie ich erwartete, ein Amin, sondern in reichlicher Menge Diphenylmethan; die Reaction war also nach dem Schema verlaufen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CH - CN + H_2 = HCN + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CH_2.$$

Ein ähnliches Verhalten ergab mir auch das von V. Meyer aufgefundene, so leicht zugängliche Phenylzimmtsäurenitril, welches ich ebenfalls der Reduction mit Natrium und Amylalkohol unterwarf. Statt eines Amins erhielt ich in reichlicher Menge Dibenzyl, gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C - CN \\ \| \\ CH \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_4 = HCN + C_6H_5 . CH_2 - CH_2 . C_6H_5.$$

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

577. **Eug. Lellmann und B. Arnold: Ueber intramoleculare Bildung einer Azogruppe.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

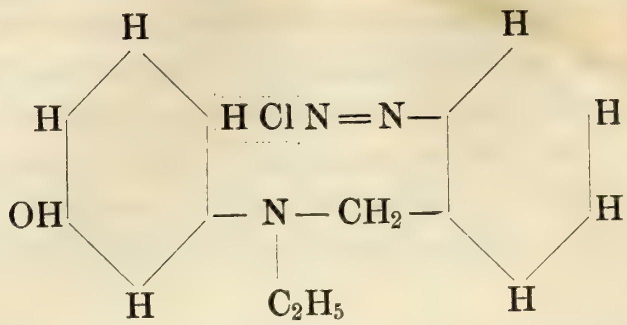
(Eingegangen am 6. November; mitgetheilt von Herrn W. Will.)

Unlängst haben Lellmann und Boye[1]) gezeigt, wie einerseits ein Farbstoff durch eine intramolecular verlaufende Reaction entfärbt und andererseits ein solcher gebildet werden kann, indem eine Diazosalzgruppe mit einem in demselben Molekül enthaltenen Phenolrest

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1374, 1781.

reagirt. Dieser letztere Vorgang bestand in dem Austritt von Salzsäure aus dem Diazochlorid des *o*-Amidobenzyläthylmetaamidophenols:



und führte zu einem Farbstoff, der als Azobenzyläthylamidophenol bezeichnet wurde.

Im Anschluss an diese Beobachtungen haben wir nun versucht, auch andere Reactionen, die bisher nur durch Wechselwirkung von zwei Molekülen zu Stande kamen, innerhalb eines Moleküls auszuführen, in dem wir, wie oben, in dieses eine Molekül diejenigen reagirenden Atomgruppen hineinbrachten, die sonst in verschiedenen Molekülen enthalten zu sein pflegen. So gelang es nun, durch Reduction gewisser Dinitrokörper die Azogruppe zu erzeugen nach dem allgemeinen Ausdruck:

$$\overset{\shortparallel}{R}\Big\langle{}^{NO_2}_{NO_2} + 8H = \overset{\shortparallel}{R}\Big\langle{}^{N}_{N}\!\!\| + 4H_2O.$$

Als Ausgangsmaterial diente uns das *o*-Dinitrodibenzylamin, dessen Darstellungsweise und Eigenschaften später beschrieben werden sollen.[1] Dieser Körper lässt sich mit Natriumamalgam reduciren, besser gelingt die Reduction indessen mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür, indem man die berechnete Menge derselben unter Schütteln allmählich in eine heisse alkoholische Lösung des *o*-Dinitrodibenzylamins eingiesst. Hierbei scheiden sich sehr bald kleine gelbliche Nadeln ab, die wir abfiltrirten und mit Wasser auswuschen. Die neue Verbindung zeigte noch basische Eigenschaften, so dass wir sie zuvörderst in heisser, ziemlich starker Salzsäure lösten und beim Erkalten der Flüssigkeit ein in orangefarbenen, feinen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat erhielten. Dieses haben wir analysirt und nach der Formel $C_{14}H_{13}N_3 . HCl + H_2O$ zusammengesetzt gefunden:

I. 0.2800 g ergaben 0.1470 g Chlorsilber.

II. 0.1978 g ebenso 0.1080 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	13.27	13.29	13.40 pCt.

[1]) Gabriel und Jansen (Diese Berichte XXIV, 3093) haben mittlerweile dieselbe Base dargestellt.

Erhitzt man das feste Chlorhydrat mit verdünnter Sodalösung, so gewinnt man, ohne dass eine Einwirkung deutlich sichtbar wäre, die freie Base in kleinen orangefarbenen Nädelchen, die bei 230° schmelzen und sich in Alkohol sehr schwer, leichter in Benzol lösen. Die basischen Eigenschaften der Substanz sind gering, denn schon beim Erwärmen auf 80° verliert das Chlorhydrat neben Wasser alle Salzsäure, so dass eine Bestimmung des ersteren unausführbar erscheint. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein undeutlich krystallisirendes Platinat. Auch die Verbrennung der Base ergab für die Formel $C_{14}H_{13}N_3$ stimmende Werthe:

I. 0.1488 g ergaben 0.4110 g Kohlendioxyd und 0.0768 g Wasser.
II. 0.1610 g ergaben 0.4434 g Kohlendioxyd und 0.0674 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.30	75.26	75.04	pCt.
H	5.83	5.73	4.63	»

Hiernach hat sich die Substanz folgendermaassen aus dem *o*-Dinitrodibenzylamin gebildet:

$$HN\begin{cases}CH_2C_6H_4NO_2\\CH_2C_6H_4NO_2\end{cases} + 8H = HN\begin{cases}CH_2C_6H_4N\\ \qquad\qquad\ \ \| \\CH_2C_6H_4N\end{cases} + 4H_2O$$

Der Körper kann demnach

o-Azodibenzylamin

genannt werden, obwohl die Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig bisher schwankende Resultate ergab.

Die Verbindung besitzt, wie zu erwarten war, keine färbenden Eigenschaften.

Die Reaction ist in einem ähnlichen Falle ebenfalls gelungen, denn wie Herr N. B. Mayer im hiesigen Institute fand, erhält man aus dem *o*-Dinitrodibenzyl-*p*-toluidin das *p*-Tolyl-*o*-azodibenzylamin von der Formel:

$$CH_3C_6H_4N\begin{cases}CH_2C_6H_4N\\ \qquad\qquad\ \ \| \\CH_2C_6H_4N\end{cases}.$$

Die durch die Gefrierpunktserniedrigung ermittelte Moleculargrösse stimmt mit dieser Formel überein.

Weitere Mittheilungen hierüber werden später folgen.

Zu vorstehender Mittheilung werde ich jetzt schon durch eine soeben erschienene Abhandlung des Herrn E. Täuber[1]) veranlasst,

[1]) Diese Berichte XXIV, 3081.

dem in analoger Weise die Bildung von Azokörpern aus *o*-Dinitrodiphenyl und Dinitrobenzidin gelang, und ich möchte mir hiermit die ungestörte Fortführung von Untersuchungen sichern, die sich an die oben mitgetheilten anschliessen und die ganz allgemein festzustellen bezwecken, wie zwei in einem Molekül enthaltene Nitrogruppen zu einander stehen müssen, um die intramoleculare Bildung einer Azogruppe zu ermöglichen.

L.

---

578. F. Kohlrausch: Ueber die Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser[1]).

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von dieser Arbeit, deren wesentliche Resultate ich am 26. Juni in der Sitzung des physikalisch-medicinischen Vereins zu Strassburg mitgetheilt habe, und welche ausführlich in den Annalen der Physik und Chemie erscheinen wird, erlaube ich mir hier einen Auszug zu geben.

Zu den Fragen, welche sich auf die Löslichkeit des Glases beziehen, gehören die folgenden, welche theilweise bereits in den Untersuchungen von Emmerling, Mylius, Mylius und Förster, E. Pfeiffer, Schott, Stas, Warburg und Ihmori, R. Weber und vielleicht noch manchen Anderen gelegentlich aufgeworfen und behandelt worden sind.

Welchen Einfluss hat:

1. die Zusammensetzung des Glases?

2. seine Zubereitung, also die Temperatur und die Dauer des Zusammenschmelzens, die Kühlung, etwa auch das Alter?

3. Wie verhalten sich geblasene zu geschliffenen oder geätzten Oberflächen?

4. Welchen Einfluss haben Zusätze zum Wasser, insbesondere Alkalien und Säuren?

5. Welche Stoffe gehen in Lösung?

6. Geht die Glaslösung so langsam und hartnäckig vor sich, weil schwer lösliche Körper abgegeben werden oder weil leicht lösliche aus dem Glase herausdiffundiren, oder beides?

---

[1]) Das Erscheinen der obigen, rechtzeitig für Heft 17 eingegangenen Mittheilung ist durch den Setzerausstand verzögert worden. Die Redaction.

7. Wird das von der Glasfläche Abgelöste alles in Lösung gefunden oder gehen z. B. Theile nur zeitweilig in Lösung, um sich wieder auszuscheiden?

8. Zu welcher Tiefe dringt der Einfluss des Lösungsmittels?

9. Wie ändert sich die Löslichkeit mit der Berührungsdauer?

10. Wie weit und durch welche Mittel ist es möglich, die Auflösung gegebener Gläser zu vermindern?

11. Insbesondere, kann man Gläser so auslaugen, dass ihre Löslichkeit aufhört?

12. Endlich, ist es hierbei von Bedeutung, dass die Flüssigkeit öfter erneuert wird?

13. Wie ändert sich durch die Auflösung die Gestalt, die Benetzbarkeit des Glases, die Beweglichkeit der Flüssigkeit? (Libellenfrage.)

14. Welchen Einfluss hat die Temperatur?

15. In welcher Beziehung steht die hygroskopische Beschaffenheit des Glases zur Löslichkeit?

16. Giebt es einfache Proben auf die Löslichkeit einer Glassorte?

Ueber heisses Wasser liegen mehrere chemische Untersuchungen vor, obwohl keine erschöpfende.

Ich habe mich hauptsächlich mit der Lösung in kaltem Wasser (18^0) beschäftigt, worüber Quantitatives zu der Zeit meiner Arbeit fehlte. Erst in den letzten Wochen ist von den Herren Mylius und Förster[1]) eine Arbeit über das von Gläsern an kaltes Wasser abgegebene Alkali erschienen und im letzten Hefte der Annalen der Physik und Chemie eine Untersuchung von Hrn. E. Pfeiffer[2]) über die Aenderung des Leitungsvermögens von Wasser durch das Einbringen einer gemessenen Glasfläche, aber nur für eine Glassorte.

Das Leitungsvermögen, welches das Wasser annimmt, das ja im reinen Zustande ein Nichtleiter ist, bietet in der That das bequemste Hülfsmittel, um den Vorgang der Lösung zu verfolgen. Die im Folgenden vorkommenden Leitvermögen k gelten für 18^0 und beziehen sich auf Quecksilber von 0^0, sind aber, um bequeme Zahlen zu erhalten, mit 10^{10} multiplicirt. Das reinste Wasser, welches man in grösseren Mengen herstellen kann, hat dann ungefähr $k = 1$. Das von mir angewandte Wasser hatte $k = 1$ bis 2; der Werth ist überall schon von dem beobachteten Leitvermögen der Lösung abgezogen worden.

---

1) Mylius und Förster, Zeitschr. für Instr.-Kunde XI, 317 (1891).

2) E. Pfeiffer, Wied. Ann. 44, 239 (1891).

Würde das Gelöste aus Na_2SiO_3 bestehen, so würde man die gelöste Menge in mg/Liter durch Multiplication von k mit 0.50 erhalten, wie ich durch einige Versuche mit Na_2SiO_3 festgestellt habe. K_2SiO_3 würde etwa 0.64 als Factor haben. Ist mehr Alkali in Lösung als der Formel entspricht, so müssen die Factoren kleiner werden, da Alkali besser leitet; reines NaOH würde 0.22, KOH 0.28 erhalten. Ist umgekehrt mehr SiO_2 in Lösung, als der Formel entspricht, so wird der Factor grösser. Wie gross, darüber müssen Versuche erst noch angestellt werden. Wahrscheinlich kann er erheblich wachsen. [Bis zu 2; Anm. bei der Correctur.]

Für einige Lösungen von Gläsern wurde mittelst Eindampfens der Lösung der Factor gefunden.

Schlechtes Flaschenglas . . .	0.48 mg/Liter
Mittleres » . . .	0.63 »
Bestes » . . .	1.8 »
Schlechtes Thüringer Glas . .	0.4 »
Mittleres » » . .	0.7 »
Gutes » » . .	0.8 »
Gehlberger Glas	0.9 »
Jenaer Normalglas	0.73 »
Böhmisches Kaliglas	2.2 »
Sehr lösliches Kali-Kronglas .	0.41 »
Sehr lösliches Bor-Flintglas .	5.2 »

Die Analysen der Gläser theile ich später mit (S. 3570), bemerke hier nur, dass das Böhmische Kaliglas bekanntlich eine ungewöhnlich grosse Menge Kieselsäure enthält, auch die gute Flasche und das Gehlberger Glas sind ziemlich reich an Kieselsäure. Das Kalikronglas enthält kein Calcium, das Borflintglas keine Kieselsäure. (Von den letzten beiden Gläsern im fein gepulverten Zustande löste sich im Laufe der Zeit der vierte Theil bezw. die Hälfte im Wasser.)

Ich glaube, dass man aus obigen Zahlen auch ohne Analyse schliessen kann, dass die schlechteren Gläser theilweise freies Alkali in Lösung geben, die besseren umgekehrt einen Ueberschuss von Kieselsäure, das Böhmische Kaliglas sehr viel hiervon. Ebenso das Borflintglas einen grossen Ueberschuss von Borsäure. Kieselsäure und Borsäure werden nämlich zum Leitvermögen wenig beitragen.

In Uebereinstimmung mit dieser Annahme waren die Ergebnisse einiger angenäherter Bestimmungen des »freien« Alkali durch Titriren und auch das hygroskopische Verhalten der Rückstände aus den eingedampften Lösungen. Je hygroskopischer, desto kleiner ist im allgemeinen der Factor.

Es darf indessen Folgendes nicht unerwähnt bleiben. Um einen der obigen Reductionsfactoren vom Leitvermögen auf die Concentration für die betreffende Glassorte, wenigstens genähert, durchweg gebrauchen zu dürfen, müsste man erstens voraussetzen, dass die Zusammensetzung des Gelösten immer die gleiche wäre[1]). Es könnte aber z. B. sein, dass spätere Lösungen von demselben Glase etwa relativ weniger Alkali enthielten als die früheren, so dass der Factor für jene grösser sein würde.

Ein grösserer Reductionsfactor würde ferner aus einem anderen Grunde für sehr schwache Lösungen entstehen können. Neutrale Salze in geringer Menge in Wasser gelöst geben ein Leitvermögen, welches ungefähr der Concentration der Lösung proportional ist. Saure oder, wie hier, alkalisch reagirende Körper aber geben ein Leitvermögen, welches in verdünnter Lösung erst von einem gewissen Gehalt an proportional der Concentration wächst. Ganz im Anfang wächst es langsamer als später.[2]) Bis zu welchem Grade dies hier gilt, lässt sich nicht sagen, denn das hängt theilweise von der Beschaffenheit des lösenden Wassers ab. Enthält das letztere Kohlensäure, so kann die Abweichung recht erheblich sein.

Das von mir verwendete Wasser[3]) enthielt wenig Kohlensäure, war theilweise durch einen kohlensäurefreien Luftstrom (der das Leitvermögen bei frisch destillirtem Wasser zuweilen auf den 6. Theil verminderte) besonders davon befreit worden.

In einem lose bedeckten Ballon hielt Wasser sich jahrelang sehr gut, nachdem es vom frischen Zustande an durch Verlust der Destil-

---

[1]) Für $Na_2SiO_3 + SiO_2$ genügt diese Bedingung nicht. [Anm. bei d. Corr.]

[2]) Ich bemerke dies nicht, um die von Reichert (Ztschr. f. an. Chem. XXVIII, 1, 1891) gemachte Anwendung der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens zur quantitativen Analyse einer Lösung zu discreditiren. Im Gegentheil, ich bin erfreut über diese Anwendung, welche wir schon vor 15 Jahren vorgeschlagen haben (Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. CLIV, 2, 1875) und halte dieselbe für eine aussichtsvolle. Nicht neutral reagirende sehr verdünnte Lösungen muss man aber vorsichtig behandeln.

[3]) Wiederholt war ich verwundert über das grosse Leitvermögen des destillirten Wassers, welches das chemische Institut so freundlich ist, uns zu liefern, während nach den Proben, die mit dem Wasser angestellt wurden, dasselbe sich als merklich frei von festen Bestandtheilen erwies. Dadurch, dass ich von einem und demselben Destillat zufällig nach einiger Zeit einen Vorrath erhielt, der viel weniger leitete, und dass ein anderes Mal ein Ballon, welcher die Ferien hindurch stehen geblieben war, hinterher eine erheblich geringere Leitfähigkeit hatte, kam ich auf die Vermuthung, dass es Kohlensäure war, die das Wasser für meine Zwecke verdorben hatte, was denn auch zweifellos festgestellt werden konnte, z. B. durch eine schwach saure Reaction des frisch destillirten Wassers.

lations-Kohlensäure anfangs besser geworden war. Es kann, nebenbei bemerkt, gar nicht genug empfohlen werden, zur Kontrole destillirten Wassers dessen elektrisches Leitvermögen zu untersuchen. In einer Minute kann man entscheiden, dass das Wasser von unorganischen Stoffen frei ist, und zwar erheblich feiner als durch das Eindampfen des Wassertropfens auf dem Platinblech.

Wasser in Flaschen. Gewöhnliche Stöpselflaschen aus verschiedenem Glase (Analyse S. 3570) wurden mit reinem Wasser versehen, beiläufig 1 ccm Wasser auf 1 qcm Glasfläche, und täglich öfters bewegt. Die Flaschen von der mittleren Glassorte waren neu und nur vor dem Anfange des Versuches rasch mit Wasser gereinigt. Verschiedene Exemplare gaben hinreichend übereinstimmende Werthe, aus denen das Mittel genommen ist. Die anderen Flaschen waren länger in Gebrauch und schon lange gewässert. Das Leitvermögen k des Wassers wuchs in sehr verschiedenem Maasse. Wo für die betreffende Glassorte der Reductionsfactor von k auf die gelöste Menge bestimmt ist (S. 3562), schreibe ich neben k die von 1 qdm Glasfläche gelöste Glassubstanz M in mg.

Unten findet sich dann noch das Ergebniss einer 7- bezw. 19 stündigen Erwärmung des Wassers in den Flaschen auf 80°.

	Schlechte Flasche [1]		Mittlere Flasche		Zwei gute Flaschen		Beste Flasche	
	k	M	k	M	k	k	k	M
		mg/qdm		mg/qdm				mg/qdm
Nach 1 Tag	16	0.48						
» 5 Tagen	33	1.0	1.6	0.09				
» 10 »	54	1.6	2.7	0.15				
» 20 »			5.0	0.27	0.8	0.6	0.20	0.04
» 40 »					1.6	0.7		
» 80 »	120	3.6	12	0.65	4.0	1.7	0.49	0.09
» 160 »			22	1.2				
7 Stdn. auf 80°	800	24	69	3.7	49	2.7		
19 » » »	1250	37	100	5.4	93	5.2		

[1]) Dass diese Flaschen nicht brauchbar zu machen waren, veranlasste mich zu der vorliegenden Arbeit. Es giebt noch schlechtere Gläser. Ich habe einen lange gebrauchten getheilten Maasscylinder, in welchem Wasser, eingegossen und sofort wieder ausgegossen, eine sehr merklich schlechtere Beschaffenheit annimmt.

Man sieht, wie in der neuen mittleren Flasche die gelöste Menge verzögert monatelang ansteigt. Auch an der schon länger gewässerten schlechten Flasche ist das Wachsthum verzögert. Frische Füllung giebt dann zunächst wieder einen vermehrten Anstoss zur Auflösung, worauf aber bald wieder ein gleichmässigeres Anwachsen folgt.

In den guten (auch schon gewässerten) Flaschen hat die Auflösung einen gleichmässigeren und, wie man sieht, sehr langsamen Fortgang. Die beste von ihnen hat vom qdm in 1 Tag nur $^1/_{1000}$ mg abgegeben. Es giebt hiernach Flaschen, welche selbst kleine Mengen von Wasser lange Zeit rein aufzubewahren gestatten. Dabei genügt es, den Flaschenausguss lose zu bedecken. Ja man thut gut, mit eingeriebenen Stöpseln vorsichtig zu sein, da bei rauhem Herausziehen leicht Glaspulver abgelöst wird.

Die Erwärmung auf 80° beschleunigte nach den obigen Ergebnissen die Auflösung meist ungeheuer. Die beiden »guten« Flaschen verhielten sich aber sehr verschieden. Die eine war auch gegen das heisse Wasser wenig empfindlich. Die »beste« Flasche endlich vermehrte bei 10stündiger Erwärmung auf 60° k nur um etwa 0.15, bei 90° um 2, fast siedend um etwa 5. Also giebt es Glassorten, die auch heisses Wasser nur wenig ändern.

Nach der Behandlung mit heissem Wasser verhielt sich die Mittelsorte kaltem Wasser gegenüber viel besser (etwa 3 mal so gut als vorher). Es scheint vortheilhaft zu sein, hierbei die Füllung einige Male zu erneuern.

Die schlechten Flaschen lassen sich nicht zuverlässig verbessern.

Längere Behandlung mit Säure wirkte ebenfalls vortheilhaft, aber nicht besser als die Behandlung mit heissem Wasser.

Künstliche Oberflächen. Je eine Flasche von der mittleren und der besten Sorte wurde mit Flusssäure angeätzt. Die Beschaffenheit einer späteren Wasserfüllung gegenüber wurde hierdurch nicht wesentlich geändert. Wenn es auch voreilig wäre, aus diesen beiden Beispielen allgemein zu schliessen, dass geblasene sich von künstlichen Oberflächen bezüglich der Löslichkeit nicht unterscheiden, so sieht man doch, dass ein grösserer Unterschied nicht nothwendig eintritt.

Glaspulver. 30 Glassorten von bekannter Zusammensetzung, welche theilweise von der physikalischen Reichsanstalt, theilweise von der Jenaer Glaswerkstätte von Dr. Schott & Gen. ermittelt worden war, wurden gepulvert und in einer Achatschale so fein zerrieben, dass man keine Körner unter dem Pistill mehr fühlte und dass die trockenen Pulver anfingen, zu schmieren, einen Brei zu bilden. Sie

waren so fein, dass sie sich aus Wasser erst nach mehreren Tagen vollkommen abgesetzt hatten und durch Filter theilweise hindurchgingen. Die Oberfläche von 1 g Pulver war nach mikroskopischer Schätzung von der Ordnung eines Quadratmeters.

Diese Pulver wurden in verschlossenen Flaschen (deren schwache Eigenlösung in Rechnung gesetzt wurde) mit der 100 fachen Menge Wasser übergossen und je acht Tage lang unter öfterem Aufschütteln behandelt. Dann liess man absitzen, goss die Flüssigkeit sehr vorsichtig ab und erneuerte das Wasser.

Der erste Aufguss löste schon in der ersten Minute beträchtliche Mengen. Die Lösungsgeschwindigkeit nahm rasch ab und zwar im allgemeinen, je besser ein Glas, desto relativ rascher. Für das obengenannte beste Flaschenglas, für Jenaer Normalglas, Gehlberger Glas in der mir vorliegenden Sorte, auch böhmisches Kaliglas, nahm die Auflösung schon nach einem Tage einen recht langsamen Gang an. Bei schlechteren Gläsern ist sowohl der erste Angriff, wie die nachträglich in Lösung gehende Menge erheblich.

Jeder frische Wasseraufguss vermehrte anfangs die Lösungsgeschwindigkeit beträchtlich. Nach etwa einem Tage aber ist der Gang ungefähr ebenso geworden, wie er dem vorausgehenden der vorigen Lösung entspricht und setzt sich dann gleichmässiger, aber immer allmählich abnehmend fort. Man wird geneigt sein, daraus zu schliessen, dass theilweise solche Körper gelöst werden, die nur bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich sind, theilweise solche, die an sich leicht löslich sind, aber aus dem Glase nur langsam herausdiffundiren.

Ich will zunächst einige Zahlen mittheilen, welche sich auf Pulver beziehen, deren Reductionsfactor vom Leitvermögen auf die gelöste Menge bestimmt worden war (S. 3562). Sie befanden sich mit dem lösenden Wasser von 17° in Gefässen mit Platinelektroden und Thermometern, in welchen das Leitvermögen der Lösung in gewöhnlicher Weise mit den Wechselströmen eines kleinen Inductionsapparates mit dem Telephon in der Wheatstone'schen Brücke bestimmt wurden.[1])

Neben den gefundenen Leitvermögen, von denen dasjenige des Wassers und der kleine Beitrag der Gefässwände schon abgerechnet ist, stehen die berechneten Concentrationen der Lösungen, ausgedrückt in mg Glassubstanz im Liter. Die römischen Zahlen bedeuten die Nummer des Wasseraufgusses.

---

[1]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 11, 653. 1880.

	Schlechtes Flaschenglas.						Mittleres Flaschenglas.						Bestes Flaschenglas.					
	I.		II.		III.		I.		II.		III.		I.		II.[1]		III.	
	k	$\frac{mg}{lit}$	k	$\frac{mg}{lit}$	k	$\frac{mg}{lit}$	k	$\frac{mg}{lit}$	k	$\frac{mg}{lit}$	k	$\frac{mg}{lit}$	k	$\frac{mg}{lit}$	k	$\frac{mg}{lit}$	k	$\frac{mg}{lit}$
2 Minuten .	120	58	50	24	47	23	84	53	12	7.6	8.7	5.5	35	63	6.0	11	1.4	2.5
1 Stunde .	256	123	110	53	105	51	129	82	24	15	15	9.6	44	79	8.2	15	2.0	3.6
1 Tag . .	580	278	250	120	187	90	222	140	52	33	29	18	77	138	17	31	4.4	7.9
8 Tage . .	1060	510	590	280	420	202	360	226	132	83	76	48	113	203	31	56	12	22
	Böhmisches Kaliglas.						Gehlberger Glas.						Jenaer Normalglas.					
2 Minuten .	33	73	3.7	8.1	2.7	5.9	55	49	4.8	4.3	3.0	2.7	46	34	3.4	2.5	2.0	1.5
1 Stunde .	42	92	5.0	11	3.6	7.9	71	64	8.3	7.5	4.6	4.1	62	45	6.5	4.7	3.0	2.2
1 Tag . .	75	165	12	26	6.6	16	104	94	17	15	9.1	8.2	88	64	15	11	6.4	4.7
8 Tage . .	112	246	44	97	28	62	150	135	38	34	22	20	130	95	36	26	20	15

[1]) Die ersten Zahlen hier wohl zu gross.

Es sind bei den Gläsern offenbar zwei Eigenschaften, welche interessiren; einmal die gelösten Mengen bezw. die von den Lösungen erreichten Leitvermögen, dann aber auch die Hartnäckigkeit der Auflösung bei längerer Behandlung. Die letztere ist recht verschieden. Das schlechte Flaschenglas giebt bei dem dritten Aufguss noch $^2/_5$ von dem ersten (und nach weiteren 8 Wochen über dem Glase erreichte der dritte Aufguss den Schlusswert des ersten). Das beste Flaschenglas hingegen zeigt bei dem dritten Aufguss nur $^1/_9$ des ersten. Etwas mehr, nämlich $^1/_6$, geben Jenaer Normalglas und Gehlberger Glas, die mittlere Flaschensorte und das böhmische Kaliglas $^1/_5$ bis $^1/_4$.

Ich will neben die nach ihrer Haltbarkeit geordneten Gläser die Summe des in den drei 8tägigen Perioden Gelösten setzen und dann mit der Bezeichnung $\frac{III}{I}$ obige Brüche, welche die Hartnäckigkeit der Lösung darstellen. Endlich auch die Summe K der drei Schlussleitvermögen, die natürlich theilweise von der Reihenfolge der gelösten Mengen stark abweicht.

Pulver	Gelöst	$\frac{III}{I}$	Leitvermögen K
Jenaer Normalglas .	136 $\frac{mg}{lit}$	0.15	186
Gehlberger Glas . .	189	0.15	210
Beste Flasche . . .	271	0.11	156
Mittlere Flasche . .	357	0.21	568
Böhmisches Kaliglas .	405	0.25	184
Schlechte Flasche .	995	0.40	2070.

Die übrigen Glaspulver wurden etwas anders behandelt; zunächst, indem vor der Behandlung mit der 100fachen Wassermenge ein erster, einmaliger Aufguss der 20fachen Menge hergestellt wurde, um concentrirtere Lösungen zu erhalten. Dabei entstanden in 2 Tagen Lösungen, die z. B. bei den schlechtesten Kalk-Siliciumgläsern 1200 mg/Liter enthielten, bei der mittleren Sorte 500, bei den besten Sorten 200 mg/Liter. Für die kalkfreien Gläser gehen die Zahlen noch weiter aus einander, nämlich von noch etwas kleineren Zahlen bis hinauf zu 3000 mg/Liter für Kali-Kronglas und 6000 für Borflintglas.

Von den schwersten Blei-Silikat-Gläsern löste sich dauernd verschwindend wenig. Da aber anfangs das Leitvermögen des aufgegossenen Wassers etwas zu steigen pflegte, um nachher wieder abzunehmen, so scheint es, dass Substanz in Lösung geht, aber bald wieder ausgeschieden wird, was man auch an einem fest haftenden Niederschlag an den Flaschenwänden bestätigt findet. Vielleicht spielt eine Spur Kohlensäure hier mit. Leichte Flintgläser dagegen sind auch dauernd gar nicht so wenig löslich. Leider habe ich bei der Mehrzahl der Gläser keine Lösungen eingedampft, kann also einstweilen

nur die dem Wasser ertheilten Leitvermögen[1]) durchgängig vergleichen. Zu dem Zweck ist erstens unter k_0 das Leitvermögen des vorhin erwähnten ersten Aufgusses der 20fachen Wassermenge angegeben. Unter K steht sodann die Summe der drei Leitvermögen, welche bei den drei ersten Aufgüssen der 100fachen Wassermenge in je 8 Tagen entstanden, vermehrt um den fünften Theil von k_0 [2]).

Um nun gleich die zweite Haupteigenschaft eines Glases, seine Hartnäckigkeit in der Auflösung mit zu charakterisiren, steht hinter K unter der Ueberschrift k_∞ das Leitvermögen, welches nach etwa halbjährigem Auslaugen mit 4 bis 6 mal erneutem Wasser ein neuer Aufguss der 100fachen Wassermenge in 8 Tagen erhielt.

Da wo der Reductionsfactor vom Leitvermögen auf die Concentration der Lösung bekannt ist (S. 3562), folgt dann noch eine Schätzung der während des halbjährigen Auslaugens von 1000 mg des Pulvers in Lösung gegangenen Gesammtmenge, ebenfalls in mg.

In dieselbe Tabelle ist das specifische Gewicht und die chemische Zusammensetzung der Gläser aufgenommen. Die letztere nur nach den wichtigsten Momenten. Das nur spurenweise vorkommende Arsen ist weggelassen. Unter Alkali steht die Summe $K_2O + Na_2O$; die Menge des Kali ist aber daneben in kleinerer Schrift gegeben. Unter MO findet sich die Summe der anderen Metalloxyde CaO, BaO, ZnO, PbO, öfters ein wenig Al_2O_3, wenigstens eine Spur MnO, selten eine Spur MgO. Enthält das Glas keinen Kalk, so bekommt die Zahl einen *. In diesem Falle ist entweder PbO oder BaO und ZnO der Hauptbestandtheil; wegen seines häufigen Vorkommens ist die Menge des ZnO wieder in kleiner Schrift beigefügt.

Die Zahlen bedeuten überall nicht Gewichtsverhältnisse, sondern, was wohl charakteristischer ist, Aequivalentverhältnisse auf die Summe 100 berechnet. Sie müssen also, um auf Gewichte zurückgerechnet zu werden, jede mit dem Aequivalentgewicht der betreffenden Verbindung multiplicirt werden, wobei dann natürlich K, Na, $^1/_2$Ca u. s. w. einzeln zu nehmen wären.

---

[1]) Betreffs einiger Correctionen auf gleiche Temperatur und auf gleiches Volumverhältniss zwischen Glaspulver und Wasser verweise ich auf die ausführliche Mittheilung. Wegen des ungleichen specifischen Gewichts der Glassorten nämlich bedeuten gleiche Gewichtsverhältnisse der Pulver zu dem lösenden Wasser nicht gleiche Volumverhältnisse. Um die letzteren gleich zu machen, was den gewöhnlichen Zwecken besser entspricht, ist überall auf das specifische Gewicht 2.50 des Glases reducirt; die Zahlen k und K bedeuten also die Leitvermögen, welche ein Volumen des Pulvers dem 50- bezw. den 250fachen Wasservolumina mittheilte.

[2]) Die sechs Gläser von S. 3567 sind mit aufgenommen. Wegen des oben erwähnten Umstandes ist bei ihnen zu K der 5. Theil des Leitvermögens des 3. Aufgusses zugefügt worden. Doppelt beobachtete Gläser sind mit ihrem Mittelwerthe eingesetzt.

Glaspulver	Spec. Gewicht	Zusammensetzung nach Aquivalentverhältnissen						Leitungsvermögen			Gelöste Menge in Procenten der ursprünglichen Menge
		Kali	**Alkali**	ZnO	**MO**	**SiO_2**	B_2O_3	k_0	K	k_∞	
Spec. Zink-Baryum-Kronglas, Jena .	3.11	6.5	**7.7**	12.2	* **23** [1])	**66**	**3.3**	120	**50**	8	
Schwerstes Baryum-Kronglas, Jena .	3.52	3.6	**3.6**	12.5	* **34** [2])	**57**	**5.4**	180	**80**	10	
Baryum-Kronglas, Jena	2.87	7.8	**11.3**	4.5	* **14.0** [3])	**71**	**3.1**	210	**130**	15	
Gewöhnl. Zink-Kronglas, Jena . . .	2.64	8.4	**14.8**	12.2	* **12.2**	**72**	**1.4**	270	**130**	7	
Bestes Flaschenglas	2.44	3.6	**13.3**		**9.6** [4])	**77**			**170**		
Jenaer Normalglas	2.59	—	**14.5**	5.4	**14.8** [5])	**69**	**1.8**	270	**180**	10	2.0
Englisch Kronglas, Jena	2.50	10	**15.2**		**9.7**	**74**	**1.4**	380	**200**	80	
Bor-Silicium-Kronglas, Jena . . .	2.47	7.1	**18.4**		* **0.9** [6])	**75**	**5.9**	490	**220**	8	
Thüringer Glas A, aus Gehlberg . .	2.46	2.7	**14.4**		**9.4** [7])	**76**		360	**220**	7	2.7
Böhmisches Kali-Glas	2.37	8.9	**10.3**		**7.9**	**82**		320	**230**	7	7
Thüringer Glas B	2.52	4.5	**18.4**		**13.4** [8])	**68**		440	**230**	40	3.5
Feil's Kronglas, Jena	2.53	9.5	**17.7**	2.4	**10.4**	**71**	**0.9**	420	**320**	12	
Thüringer Glas C	2.46	4.6	**18.8**		**8.1** [9])	**73**		730	**420**	50	
» » D	2.48	4.0	**18.1**		**13.1** [10])	**69**		600	**460**	20	5
Engl. Kronglas mit Baryt, Jena . .	2.61	11	**16.4**	1.7	* **6.2** [11])	**75**	**2.4**	680	**570**	30	

Mittleres Flaschenglas	2.51	3.5	**19.8**		**12.5** [12])	**68**			**640**		
Thüringer Glas E	2.48	3.9	**19.8**		**9.6** [13])	**71**		1200	**860**	60	
» » F	2.45	3.9	**21.4**		**6.5** [14])	**72**		2600	**2200**	200	13
Schlechtes Flaschenglas	2.48	1.3	**21.6**		**6.3** [15])	**72**			**2300**		
Kali-Kronglas, Jena	2.72	25	**25**	10.8	* **13.2** [16])	**62**		7000	**6800**	500	30
Bleigläser:											
Schwerstes Flintglas, Jena	5.86	—	—		* **49**	**51**		5	**1**	0	
Sehr schweres Flint, »	4.51	4.7	**4.7**		* **30**	**65**		40	**9**	0	
Gewöhnliches Flint, »	3.59	8.1	**8.9**		* **20**	**71**		300	**100**	7	
Engl. leicht Flint, »	3.21	7.4	**9.3**		* **14.4**	**76**		360	**130**	7	
Extra leicht Flint, »	2.94	6.6	**12.3**		* **9.6**	**78**		350	**190**	6	
Bleikrystallglas	3.04	11	**11.4**		* **11.6**	**77**		800	**350**	30	
Gläser ohne Kieselsäure:						P_2O_5					
Phosphat-Kronglas, Jena	2.58	15	**15**		* **23** [17])	**57**	**5.0**	500	**320**	20	
Borat-Flintglas, Jena	2.77	—	**4.1**	12.6	* **29.6** [18])		**66**	1000	**1000**	60	50

[1]) Dabei 10.0 BaO und 1.0 PbO. [2]) 21.0 BaO. [3]) 9.5 BaO. [4]) 0.4 Al_2O_3. [5]) 1.5 Al_2O_3. [6]) 0.7 Al_2O_3. [7]) 0.4 Al_2O_3. [8]) 2.2 Al_2O_3. [9]) 0.3 MgO. [10]) 1.7 Al_2O_3. [11]) 4.2 BaO. [12]) 2.3 Al_2O_3. [13]) 1.1 Al_2O_3. [14]) 1.3 Al_2O_3. [15]) 2.1 Al_2O_3. [16]) 2.4 BaO. [17]) 12 MgO, 11 Al_2O_3. [18]) 7 PbO, 10 Al_2O_3.

Die Tabelle bestätigt zunächst die schon früher für die Lösung in heissem Wasser gemachte Erfahrung, dass im Grossen und Ganzen der Gehalt an Alkali die Löslichkeit bedingt. Sucht man nach einem Unterschiede zwischen Kalium und Natrium, so ist man versucht, mit den früheren Ansichten (R. Weber, Mylius) in Uebereinstimmung zu schliessen, dass der Kaligehalt die Löslichkeit stärker befördert. Einen inneren Grund dafür sehe ich allerdings nicht.

Weiter aber scheint es, dass nicht nur ein zu kleiner, sondern auch ein zu grosser Gehalt an SiO_2 die Löslichkeit befördert. Und zwar steht zu vermuthen, dass die gelöste Menge an Stelle des elektrischen Leitvermögens diesen Einfluss des zu grossen Kieselsäuregehaltes noch stärker hervortreten lassen würde; für böhmisches Kaliglas und das beste Flaschenglas wenigstens war der Reductionsfactor vom Leitvermögen auf die gelöste Menge besonders gross (S. 3562). Es verdient jedenfalls eine eingehende Untersuchung, ob wirklich für die gewöhnlichen Gläser ein Gehalt von etwa 72 Aequivalenten SiO_2 auf 100 Aequivalente der Mischung besonders gute Resultate giebt, wie es nach der Tabelle scheint. Für stark alkalihaltige Gläser dürfte eher ein etwas kleinerer Gehalt an SiO_2 (oder was dasselbe sagt, etwas mehr Kalk) als der günstigste zu vermuthen sein, wenn man das Thüringer Glas F und das schlechte Flaschenglas mit den darüberstehenden Sorten vergleicht.[1])

Sehr einfach verläuft die Reihe der Bleigläser. Wie hier das Alkali steigt, so steigt auch die Löslichkeit. Nur das Bleikrystallglas tritt aus der Reihe heraus, wobei vielleicht der starke Kaligehalt in Betracht käme.

Borsäure neben Kieselsäure scheint günstig zu wirken. Ein merkwürdiges Beispiel ist das Bor-Silicium-Kronglas, welches fast nur Alkali, Kieselsäure und Borsäure enthält und zu den wenig löslichen Gläsern gehört. Das Bor-Flintglas dagegen, welches keine Kieselsäure enthält, ist geradezu kolossal löslich, denn reichlich die Hälfte des Pulvers ist nach halbjährigem Auslaugen in Lösung gegangen.

Das ebenfalls kieselsäurefreie Phosphatglas unterscheidet sich dagegen wenig von den Kieselgläsern.

---

[1]) Welche anderen in Betracht kommenden Eigenschaften der Gläser, als die Löslichkeit in kaltem Wasser hierdurch beeinflusst werden, ist eine Frage, die ich nicht zu beantworten versuche. [Anm. bei d. Corr. Aus einer Anzeige von Kähler & Martini sehe ich, dass Hr. R. Weber auch die Löslichkeit von Gläsern untersucht hat. Das von K. & M. als besonders gut citirte Glas enthält 73 Aequ. SiO_2 und steht in unserer Tabelle dem Englisch Kronglas und Gehlberger Glas am nächsten. Leider ist mir die Abhandlung von Weber (Sprechsaal 1891, No. 14) nicht sofort zugänglich.]

Die Lösungen (mit Ausnahme des letztgenannten Glases) reagirten, soweit ich sie untersucht habe, mehr oder weniger stark alkalisch, wie bekannt ist. Mit dem Spectralapparat liess sich ausser Natrium bez. Kalium, eventuell Bor, nur Calcium spurenweise in den eingedampften Lösungen erkennen.

Ein auffälliges Resultat aus obiger Tabelle verdient eine besondere Erwähnung. Die Gläser B und D aus Thüringen werden von der chemischen Analyse als nahe gleich zusammengesetzt angegeben; trotzdem theilt D dem Wasser ein fast noch einmal so grosses Leitungsvermögen mit. Ein Controlversuch ergab ganz ähnliche Resultate. Dass also ein Zufall hier mitgespielt habe, etwa durch eine grobe Ungleichheit des Pulverkorns, ist unwahrscheinlich. Entweder müssten hiernach unter Umständen schon kleine Aenderungen in der Zusammensetzung des Glases, vielleicht dadurch, dass Verbindungen von ganz bestimmter Formel schwerer löslich wären, die Löslichkeit stark beeinflussen können, oder es hätte die Vorgeschichte des Glases, etwa die Temperatur und Dauer des Zusammenschmelzens oder das Alter einen solchen Einfluss. Es scheint angezeigt zu sein, erstens die Thatsache sicherer festzustellen und dann ihre möglichen Ursachen näher zu studiren.

Weiter überraschen einige Zahlen in der vorletzten Spalte der Tabelle, welche die Löslichkeit nach langem Auslaugen darstellen. Dass die letztere der anfänglichen proportional wäre oder auch nur, dass sie bei den verschiedenen Gläsern die nämliche Reihenfolge innehielte, dafür liegt natürlich kein Grund vor. Auf die verschiedene Hartnäckigkeit der Auflösung ist auch bereits hingewiesen worden, z. B., dass gute Gläser sich im Allgemeinen wirksamer auslaugen lassen als schlechte. Das zeigt auch diese Tabelle. Auf kleine Unterschiede der Zahlen ist auch wegen möglicher Nebeneinflüsse kein grosses Gewicht zu legen. Nun aber stellt sich bei dem »Englischen Kron«, welches in der ersten Zeit zu den besten gehörte, nach halbjähriger Berührung mit Wasser eine beträchtliche Löslichkeit heraus. Das ist doch sehr auffällig. Einen Irrthum in den Zahlen vermuthe ich um so weniger, als ein folgender Aufguss ein ähnlich grosses Leitungsvermögen erhielt. So scheint dieses Glas durch die lange Berührung mit Wasser gewissermaassen erweicht worden zu sein. Wenn die behauptete Erscheinung (Gmelin-Kraut, II 1, S. 916), dass ausgegrabene Gläser sogar mechanisch vorübergehend weich gewesen sein sollen, richtig ist, so könnte man sich allerdings über jene Erweichung nicht wundern. In einem weichen, d. h. wohl mit Wasser imprägnirten Körper werden Diffusionsvorgänge viel energischer eintreten.

Temperatur. Bei einigen Glaspulvern wurde in späteren Zeiten der Auflösung die Temperatur geändert. Bei $10.^0 8$ $17.^0 2$ und $23.^0 6$

verhielten sich im Mittel die Lösungsgeschwindigkeiten wie . . . . 1 : 2.7 : 7.4; 1° erhöht die Geschwindigkeit, in ungefähr geometrischem Verhältnisse wachsend, um etwa 17 pCt.! Schon E. Pfeiffer fand bei einem Versuche einen ähnlich grossen Einfluss. Die Frage, woher diese ungeheure Wirksamkeit kleiner Temperaturänderungen stammt, ob dieselbe sich auf alle gelösten Bestandtheile bezieht, oder ob bestimmte Theile in der Auflösung gefördert werden, ist von grossem Interesse.

Mit dem 100fachen Wassergewicht bei 80° während 7h digerirte Glaspulver ertheilten folgende Leitvermögen (neben welche in Klammern die Summe der Leitvermögen der vorgängigen, halbjährigen Auslaugung mit kaltem Wasser gesetzt ist):

Schwerstes Barium-Kronglas . .	30	(90)
Böhmisches Kaliglas	50	(360)
Jenaer Normalglas	100	(250)
Englisches Kronglas	190	(600)
Thüringer Glas A	200	(280)
» » B	230	(470)
» » C	400	(750)
» » D	600	(730)
Englisches Kronglas mit Baryt .	900	(970)
Kali-Kronglas	1280	(8000)
Thüringer Glas E	1300	(1300)
» » F	2000	(3300)

Die ersten, kleineren Zahlen sind etwas unsicher.

Im Durchschnitt ist während der 7 Stunden bei 80° fast halb so viel gelöst, wie in dem halben Jahr vorher bei 18°. Doch ist dieses Verhältniss bei den verschiedenen Gläsern recht ungleich, wie schon Mylius und Förster bemerken.

Hygroskopisches Verhalten: Sehr feine, frisch zerriebene Pulver in der Menge von ungefähr 1 g auf einem Platinschälchen wurden zwei Tage lang unter eine Glasplatte neben Wasser gestellt. Sie zeigten sich in folgender Weise hygroskopisch. Die Zahlen stellen die aufgenommenen Wassermengen in Procenten der Glasmenge dar. Daneben stehen unter K die Summen der Leitvermögen dreier Wasseraufgüsse (Tab. S. 3570) und wo der Reductionsfactor (S. 3562) bestimmt ist, die hieraus berechneten gelösten Mengen in mg/Liter.

Böhmisches Kaliglas .	2 pCt.	K = 230	51 $\frac{mg}{Liter}$
Thüringer Glas A . .	2 »	220	20 »
Jenaer Normalglas . .	2 »	180	13 »
Thüringer Glas B . .	4 »	230	18 »
» » C . .	5 »	420	
» » D . .	5 »	460	32 »

Mittleres Flaschenglas .	5 pCt.	K = 640	41 $\frac{mg}{Liter}$
Thüringer Glas E . .	7 »	860	
» » F . .	9 »	2200	88 »
Schlechtes Flaschenglas	10 »	2300	111 »
Kali-Kronglas	18 »	6800	278 »

Die angezogene Feuchtigkeit verdunstete an der Luft oder im Exsiccator zum grössten Theil rasch. Ein kleiner Theil aber liess sich nur durch Erwärmen entfernen.

Die Tabelle zeigt, dass die Gläser, mit Ausnahme des sehr kieselhaltigen böhmischen Kaliglases, sich nach ihrer hygroskopischen Beschaffenheit wesentlich ebenso ordnen, wie nach ihrer Löslichkeit. Versuche wie der obige können also als einfaches Hülfsmittel verwendet werden, um die Löslichkeit zu schätzen.

Auch die Mylius'sche Eosinprobe und die R. Weber'sche Salzsäureprobe, die erstere von Hrn. Mylius selbst, die letztere von mir auf eine Anzahl der Gläser angewandt, ergab für gewöhnliche Kalk-Kieselgläser die Reihenfolge der Löslichkeit ziemlich gut wieder. Es gehört aber Uebung dazu, um aus der Intensität der Färbung oder des Beschlages eine quantitative Schätzung zu entnehmen.

---

579. A. Günther, G. de Chalmot und B. Tollens: Ueber die Bestimmung des Furfurols und der in Vegetabilien enthaltenen Penta-Glycosen und Pentosane[1]).

(Eingegangen am 9. November.)

I. Antwort auf die Mittheilung von W. E. Stone in diesen Berichten XXIV, 3019, von B. Tollens.

In dem soeben erschienenen 15. Hefte dieser Berichte schliesst die Mittheilung des Hrn. Stone über »die quantitative Bestimmung von Pentosen in Vegetabilien« mit folgendem Urtheil:

»Diese Methode erlaubt also eine befriedigende quantitative Bestimmung des Gehaltes von verschiedenen Substanzen an Pentosen. Hiernach ist es erst möglich, Kenntniss über den Nährwerth und die physiologische Wirkung der Pentosen zu bekommen u. s. w.«.

---

[1]) Das Erscheinen der obigen, rechtzeitig für Heft 17 eingegangenen Mittheilung ist durch den Setzerausstand verzögert worden. Die Redaction.

Hierzu möchte ich bemerken, dass unter dem Ausdruck: »diese Methode« die »Methode von Günther und Tollens« zu verstehen ist, denn es ist nicht Stone's, sondern unsere Methode, zu welcher Stone einige Zusätze gegeben hat, und sie erlaubt (mit oder ohne Stone's Modification des Titrirens) eine »befriedigende, quantitative Bestimmung des Gehaltes von verschiedenen Substanzen an Pentosen«, denn durch zahlreiche Versuche haben Günther, de Chalmot und ich in Göttingen die procentische Ausbeute an Furfurol aus Arabinose und Xylose bestimmt und so erst eine Umrechnung der Furfurolprocente auf Pentosen ermöglicht.

Ein anderer Ausspruch Stone's (S. 3019) lautet:

»Später benutzten Tollens und Günther die Reaction des Aldehyds mit Phenylhydrazin. Auch diese Methode zeigte sich als unbefriedigend. Dann haben Tollens und de Chalmot dieselbe Reaction gravimetrisch ausgeführt und das abgeschiedene Furfurolhydrazon gewogen. Auch diese Verbindung ist nicht ganz unlöslich und insofern die Methode fehlerhaft«.

Dieser Satz kann nur dadurch erklärt werden, dass Stone die Methoden von Günther, de Chalmot und mir nur aus der vorläufigen Notiz in diesen Berichten (XXIII, 1751; XXIV, 694) und einigen brieflichen Mittheilungen meinerseits kennt. Auch ist aus Stone's Mittheilungen nicht ersichtlich, dass er die Methode von de Chalmot und mir, über welche er urtheilt, einmal ausgeführt hat. Wie man aus unserer unten folgenden Beschreibung noch deutlicher sehen wird, haben wir den sogen. »Fehler« durch besondere Versuche bestimmt und eliminirt.

Ich habe eine ausführliche Abhandlung über die Methoden von Günther, de Chalmot und mir druckfertig liegen und sende sie versprochenermaassen an die Redaction der »Versuchs-Stationen« ab; sie enthält die genaue Beschreibung der Versuchsreihen, welche zur Aufstellung der Methoden geführt haben, und die ausführlichen Resultate der Untersuchung zahlreicher vegetabilischer Substanzen auf den daraus zu gewinnenden Procentsatz an Furfurol sowohl, als auch auf ihren Gehalt an Pentosen oder besser an den Muttersubstanzen der letzteren, den Pentosanen.

Da das Erscheinen dieser Abhandlung aber einige Monate erfordert, so sende ich auch an die »Berichte« die ausführliche Beschreibung der Methoden, wie letztere sich hier gestaltet haben, nebst einer kurzen Uebersicht der erhaltenen Resultate.

Weitere Versuche zur eventuellen ferneren Verbesserung unserer Methoden sind wir im Begriffe auszuführen.

II. Methode von Günther und Tollens zur Furfurol- und Pentose-Bestimmung durch Destillation mit Salzsäure und Titrirung des Furfurols.

Nachdem die Entstehung von Furfurol aus Arabinose durch Stone und Tollens und aus Xylose durch Wheeler und Tollens nachgewiesen war, suchten die eben Genannten sowie Allen das beim Destilliren von Vegetabilien, welche die obigen Pentosen liefern, mit Säure entstandene Furfurol durch Fällung mit Ammoniak als Hydrofurfuramid zu bestimmen.

Da diese Fällung aber unvollständig ist und augenscheinlich zu niedrige Zahlen liefert, ist Tollens in Gemeinschaft mit Günther und de Chalmot dazu übergegangen, das Furfurol mit Phenylhydrazinacetat zu fällen. Dies ist zugleich mit Verbesserung der Processe der Bildung des Furfurols, uns gelungen, und ein kurzer Bericht über die Resultate ist in diesen Berichten mitgetheilt worden (s. o.).

Im Folgenden theilen wir die genaue Methode mit:

5 g der möglichst zerkleinerten zu untersuchenden Substanzen werden in einem Kolben von 250—300 ccm Inhalt mit 100 ccm Salzsäure von 1.06 specifischem Gewicht oder 12 pCt. Salzsäure gemischt. Der Kolben ist mit einem Gummistopfen, durch welchen das Rohr einer Hahnpipette und das Destillationsrohr passiren, versehen; letzteres ist unterhalb der Biegung zu einer Kugel ausgeblasen; das Rohr der Pipette mündet 3—4 ccm unterhalb des Stopfens.

Man erhitzt im Oelbade mit Thermometer auf 145—150° und leitet die Dämpfe in einen Liebig'schen Kühler.

Sobald ein Tropfen des Destillates Rothfärbung mit Anilinacetat zeigt, was meist bald der Fall ist, lässt man mittelst der Hahnpipette ein Gemenge von 1 Vol. der obigen Salzsäure von 1.06 specifischem Gewicht und 2 Vol. Wasser eintropfen, indem man darauf achtet, dass das Volum der Flüssigkeit im Destillationskolben constant bleibt. Dies bewirkt man am einfachsten, indem man das Destillat in einem calibrirten Cylinderchen auffängt und, während 10 ccm überdestilliren, 10 ccm der oben genannten verdünnten Säure allmählich eintropfen lässt. Man führt dies fort, bis ein Tropfen der destillirenden Flüssigkeit auf Anilinacetatpapier keine Röthung mehr hervorbringt.

Eine solche Destillation dauert gewöhnlich 4—6 Stunden; man kann 4 Destillationsapparate gleichzeitig überwachen.

Das in einem grossen Becherglase gesammelte Destillat wird darauf mit gepulvertem Natriumcarbonat neutralisirt, mit Essigsäure wieder angesäuert und mit Phenylhydrazinacetatlösung von bekanntem Wirkungswerth titrirt, indem man letztere so lange einfliessen

lässt, bis ein Anilinacetatpapier von einem Tropfen der genannten Flüssigkeit nicht mehr geröthet wird.

Man tupft zur Ausführung dieser Probe mit dem in die Lösung getauchten Rührstabe auf ein mit einem Tropfen Anilinacetat befeuchtetes Stück Filtrirpapier, indem man den Tropfen neben die befeuchtete Stelle bringt, so dass die Flüssigkeit seitlich in das Anilinacetat capillirt.

Um vor dem Einfluss von etwa aus dem Fällungsgefäss entweichendem Furfuroldunste sicher zu sein, führt man diese Tüpfelreaction aus, nachdem man sich einige Meter weit entfernt hat.

Tritt an der Berührungsstelle im Verlaufe von 10 Stunden keine Rothfärbung mehr ein, so ist die Reaction beendigt, worauf man durch Multiplication der erforderlich gewesenen Anzahl Cubikcentimeter mit dem Wirkungswerth von 1 ccm Phenylhydrazinacetat die im Destillat vorhanden gewesene Menge Furfurol erfährt, welche dann auf Procente der angewandten Substanz berechnet wird.

Die Phenylhydrazinlösung wird durch Lösen von 5 g vorher destillirtem reinen Phenylhydrazin und 3 g Eisessig in Wasser zu 100 ccm hergestellt, sie darf nur schwach getrübt sein und muss nach 24 Stunden erneuert werden.

Man ermittelt den Wirkungswerth der Phenylhydrazinacetatlösung, indem man 0.2—0.3 g reines Furfurol genau abwägt, zu 500 ccm in Wasser löst und wie oben beschrieben, mit der Phenylhydrazinlösung austitrirt.[1])

Sämmtliche Operationen sind bei mittlerer Temperatur auszuführen. Die auf diese Weise ermittelte Furfurolmenge wird darauf auf Arabinose, Xylose oder, falls beide vorhanden sind, oder man nicht weiss, welche der beiden in der untersuchten Substanz sich findet, auf Pentaglycose umgerechnet, indem man mit Factoren multiplicirt, welche durch Bestimmung der Furfurolausbeute aus Arabinose und Xylose experimentell gefunden sind. Später berechnet man auf Xylan, Araban oder Pentosan (s. u.).

Die Furfurolprocente aus Arabinose schwankten in unseren Versuchen zwischen 42.01 und 57.77 pCt., und zwar für sie bei Anwendung von nur 0.5 bis 1 g Arabinose grösser (57—51 pCt.), bei Anwendung von 2 bis 5 g Arabinose kleiner (50—42 pCt.) gefunden. Bei 0.5 — 1 g Xylose sind es 55.61 — 53.9 pCt., bei 2 g Xylose 50.05 — 50.69 pCt. gewesen.

[1]) Statt des Furfurols selbst, welches leicht veränderlich und unbequem zu handhaben ist, empfiehlt Stone (J. of anal. and applied Chemistry, Vol. V, No. 8. Aug. 1891), zu seiner Titrirmethode das bequemer abzuwägende Furfuramid anzuwenden, und statt des Phenylhydrazins mit Essigsäure das leichter rein zu erhaltende salzsaure Phenylhydrazin mit essigsaurem Natron. Es möchte dieser Vorschlag empfehlenswerth sein.

Eine Rückwärtsberechnung des ermittelten Furfurols auf Arabinose oder Xylose kann folglich nie ganz genau sein, und man muss mittlere Factoren wählen.

Als erste Annäherung mag eine Ausbeute von 50 pCt. Furfurol aus den Pentosen gelten, wie wir sie in unserer vorläufigen Mittheilung angaben.

Genauere Werthe erhält man bei Anwendung folgender Factoren:

Arabinose		Xylose	
aus der Substanz erhaltene Furfurolprocente	Factoren zur Umrechnung auf Arabinose	aus der Substanz erhaltene Furfurolprocente	Factoren zur Umrechnung auf Xylose
Annähernd 5 pCt.	100/53.5	Annähernd 5 pCt.	100/55.2
10 »	100/56.3	10 »	100/54.3
15 »	100/51.7	15 »	100/52.3
20 »	100/47.2	20 »	100/50.4
25 »	100/45.0		
30 »	100/42.8		
35 »	100/42.6		
40 »	100/42.4		
45 »	100/42.2		
50 »	100/42.0		

Will man auf Pentaglycose umrechnen, wählt man intermediäre Factoren.

Ist z. B. aus 5 g einer Arabinose haltenden Substanz 0.75 g oder 15 pCt. Furfurol durch Titriren erhalten worden, so multiplicirt man mit 100/51.7 und erhält 29 pCt. Arabinose. War nicht Arabinose sondern, wie im Buchenholz, Xylose vorhanden, so multiplicirt man 15 pCt. mit 100/52.3 und erhält 28.7 pCt. Xylose.

Ueber die Resultate der Untersuchung von Vegetabilien s. w. u.

III. Methode von de Chalmot und Tollens zur Furfurol- und Pentose-Bestimmung durch Destillation mit Salzsäure und gewichtsanalytische Bestimmung des Furfurols.

Obgleich die oben beschriebene Methode gut ausführbar ist, und die Resultate verlässlich sind, bietet das Verfahren doch einige Unbequemlichkeiten; besonders war es wünschenswerth, die Dauer der Salzsäuredestillation abzukürzen und ferner die Titrirung mit Farbenreaction durch ein gewichtsanalytisches Verfahren zu ersetzen.

a) Destillation mit Salzsäure.

5 g Substanz werden mit 100 ccm Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht (12 pCt.) in Kolben von 250—300 ccm Inhalt destillirt.

Die Erhitzung der Kolben geschieht im Bade von Rose's Metall, welches sich in flachen, emaillirten Schälchen befindet. Auf diese Weise kann man besser als im Oelbade die Destillation leiten, die Kolben werden nicht beschmutzt, und Oelgeruch wird vermieden. Im übrigen ist der Apparat ganz der von Günther und Tollens beschriebene.

Die destillirende Flüssigkeit wird in Cylinderchen aufgefangen und jedesmal, wenn 30 ccm überdestillirt sind, giesst man 30 ccm Säure durch die Hahnpipette auf einmal in den Kolben.

Als Nachflusssäure dient die unverdünnte Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht, sie wirkt stärker als die verdünnte, früher verwandte Säure, und nach 2 Stunden ist bereits die Furfurolbildung und somit die Operation beendigt. Dies bedingt weiter, dass man weniger Destillat, und zwar im Maximum 350 ccm erhält, was für die spätere Filtration wesentlich ist.

b) Hydrazonfällung.

Das in Bechergläsern von gegen $1^1/_2$ L Inhalt, welche bei 500 ccm eine Marke tragen, gesammelte Destillat wird mit zerriebenem, durch ein 1 mm Sieb getriebenem, trockenem, kohlensauren Natron neutralisirt und mit Essigsäure schwach wieder angesäuert.

Dann wird das bedeckende Uhrglas abgespritzt und mit Wasser zur 500 ccm-Marke aufgefüllt.

Hierauf werden 10 ccm essigsaure Phenylhydrazinlösung (oder bei an Pentaglycosen sehr reichem Material mehr) bestimmter Concentration (s. u.) zugesetzt, und wird 5 Minuten lang mit einer Federfahne stark gerührt.

Der Hydrazonniederschlag scheidet sich auf diese Weise gut aus.

Die Phenylhydrazinlösung wird aus 12 g Phenylhydrazin, 7.5 g Eisessig und Wasser zu 100 ccm hergestellt. 10 ccm dieser Lösung genügen zur Fällung von 0.75 g Furfurol. Man kann die Lösung mehrere Tage ohne Schaden aufbewahren.

c) Filtration des Niederschlages.

Nach einer halben Stunde filtrirt man die dann ziemlich klar gewordene Flüssigkeit durch ein Asbestfilter von etwas grösseren Dimensionen, als die zur Glycosebestimmung meist gebräuchlichen haben.

Das Filtrirrohr enthält auf einem flachen, nicht schliessenden, unten zur Spitze ausgezogenen Glasstöpfchen feinen, langfaserigen,

festgedrückten Asbest und hierüber noch etwas losen Asbest oder Glaswolle; auf das Rohr setzt man einen weithalsigen Trichter, und das Rohr selbst befindet sich auf einer Saugflasche.

Anfänglich lässt man die Strahlpumpe wenig wirken, weil sich sonst das Rohr bald verstopft; falls es nöthig ist, bricht man den Niederschlag mit einem Glasstabe auf.

Mit 100 ccm Wasser wäscht man das Becherglas und den Niederschlag aus, indem man letzteren mit einem Glasstabe zuletzt möglichst zusammendrückt.

Das Filtriren dauert meist $^1/_2$ bis 1 Stunde.

d) Trocknen des Niederschlages.

Der möglichst trocken gesaugte Niederschlag wird im Strome trockener, verdünnter Luft bei 50—60° getrocknet.

Wir benutzen einen einfachen Trockenschrank aus Weissblech, welcher 2 Röhren aufnehmen kann. Die Röhren liegen wagerecht und passiren an einer Seite durch Löcher in der schmalen Wand des Kastens, während Schlitze an der entgegengesetzten Seite des Kastens die mit Gummistöpseln auf den Röhren befestigten Zuleitungsröhren für trockene Luft passiren lassen. Der Deckel des Kastens trägt das Thermometer.

Der verjüngte Theil des Rohres wird mit der Saugpumpe verbunden, die an der anderen Seite befindliche Zuleitungsröhre mit einer Schwefelsäureflasche und einem Bimsteinschwefelsäuretrockenthurm. Ein Quetschhahn an dem Zuleitungsrohr lässt die trockene Luft nur blasenweise eintreten, während die Saugpumpe kräftig wirkt. So entsteht eine nicht unbedeutende Luftverdünnung im Rohr, und nach einer Stunde ist das Wasser des Hydrazons verdampft.

Nach $1^1/_2$ Stunden lässt man die Röhren erkalten und wägt. Darauf löst man auf der Saugflasche durch heissen Alkohol das Hydrazon auf, wäscht mit Wasser und trocknet auf dieselbe Weise in einer halben Stunde das dann zurückzuwägende Rohr, welches zu einer neuen Operation bereit ist. Bemerkt man Staub u. s. w. aus dem kohlensauren Natron, so glüht man das Rohr im Luftstrom aus.

Aus dem Hydrazon erhält man durch Multiplication mit 0.516 das Furfurol, welches niedergeschlagen worden ist. Zu diesem muss man das Furfurol addiren, welches als Hydrazon von der Fällungs- und Waschflüssigkeit in Lösung gehalten wird, und welches nach besonderen Versuchen, über welche in den »Versuchsstationen« und der Dissertation berichtet ist, 0.025 g im Mittel beträgt.

Das auf diese Weise ermittelte Furfurol wird als Procente der angewandten 5 g Substanz berechnet.

e) Rechnung des Furfurols auf Pentosen.

Wie Günther und Tollens haben auch wir genau auf die obige etwas von der durch Günther und Tollens angewandten verschie-

dene Weise reine Arabinose und Xylose mit Salzsäure destillirt und auf die Ausbeute an Furfurol geprüft. Wir haben zwar ähnliche aber doch nicht ganz dieselben Procentzahlen erhalten, und geben deshalb die folgenden Factoren zum Multipliciren der Furfurolprocente:

Erhalten aus 5 g Substanz Procente Furfurol	Factoren für Arabinose
$2^1/_2$ pCt. oder weniger 5 » » mehr	$^{100}/_{53}$ $^{100}/_{49}$
Procente Furfurol	Factoren für Xylose
1 pCt. $2^1/_2$ » 5 » oder mehr	$^{100}/_{70}$ $^{100}/_{59}$ $^{100}/_{53}$
Procente Furfurol	Factoren für Pentaglycosen
$2^1/_2$ pCt. oder weniger 5 » oder mehr	$^{100}/_{60}$ $^{100}/_{52}$

Weniger als 1 pCt. Pentose (oder 0.05 g in 5 g Material) kann man nicht bestimmen, denn das dieser Menge entsprechende Furfurol (ca. 0.025 g) ist gerade die Qantität, welche als Hydrazon von den Fällungs- und Waschflüssigkeiten in Auflösung gehalten wird. Bei so kleinen Mengen erhält man also keine Abscheidung mehr.

IV. Bestimmung des Furfurol- und Pentosegehalts in verschiedenen vegetabilischen Materialien der Natur.

Nach Feststellung der obigen Methoden haben wir letztere zur Untersuchung verschiedener Materialien auf Pentosen angewandt, indem wir 5 g (oder auch 2 g bei sehr reichem Materiale) Substanz verwandten und die nach Günther's Methode erhaltenen Destillate titrirten, oder aber nach de Chalmot destillirten und nachher gewichtsanalytisch verfuhren.

Wir begnügen uns hier mit der Wiedergabe der Tabelle 4 der Abhandlung in den Landwirthschaftlichen Versuchsstationen und verweisen in Hinsicht der Details auf die eben genannte Abhandlung und die Dissertationen. Die folgende Tabelle bringt die aus je 2 oder 4 gut stimmenden Einzelanalysen gezogenen Durchschnittszahlen, welche nach den obigen Principien aus den von Günther (G.) und de Chalmot (Ch.) erhaltenen Furfurolausbeuten auf Arabinose, Xylose oder Pentosen berechnet sind, daneben befinden sich in der dritten Spalte die Zahlen der sich hieraus berechnenden Pentosane (s. u.) und in der vierten Spalte einige Procente an »stickstofffreien Extract-

stoffen« oder sog. »Kohlenhydraten«, wie sie als Durchschnittsgehalte der Stoffe angenommen werden. Man sieht, dass in den Materialien z. Th. sehr grosse Gehalte an Pentosen vorhanden sind, und dass letztere einen beträchtlichen Antheil der bisher meist als echte Kohlenhydrate angesprochenen »stickstofffreien Extractstoffe« ausmachen. Nur die Steinnüsse, welche bekanntlich viel Mannose liefern und welche auch die Ligninreaction mit Phloroglucin und Salzsäure nicht zeigen, halten wenig Pentaglycose.

1.	2.	3.	4.
Untersuchte Substanzen	Procente an Pentaglycosen	Procente an Pentosan (Xylan oder Araban) Sp. 2 × 0.88	Procente an stickstofffreien Extractstoffen
Roggenstroh	25.2 pCt. (Ch.)	22.2	33.3 pCt.
Weizenstroh	25.8 » (G.)[1]	22.7	36.9 »
	27.7 » (Ch.)	24.4	
Gerstenstroh	25.6 » (Ch.)	22.5	36.7 »
Haferstroh	25,8 » (G.)	22.7	36.2 »
	26.1 » (Ch.)	23.0	
Erbsenstroh	16.9 » (Ch.)	14.9	34.0 »
Wiesenheu	18.3 » (Ch.)	16.1	41.4 »
Kleeheu I.	9.2 » (Ch.)	8.1	35–38 »
Kleeheu II.	10.6 » (Ch.)	9.3	
Buchenholz	23.8 « (G.)	20.9 [1]	
	19.7 » (Ch.)	17.3 [1]	
Tannenholz	13.2 » (G.)	11.6	
	7.9 » (Ch.)	7.0	
Steinnussabfall	0.8 » (G.)	0.7	
	1.1 » (Ch.)	1.0	
Bierträber	22 4 » (G.)	19.7	43.6 »
Weizenkleie	24.7 » (G.)	21.7	55–58 »
Rübenschnitzel	33.4 » (G.)	29.4	54.0 »
Rübenmark	24.9 » (Ch.)	21.9	
Holzgummi	108.6 » (G.)	95.6	
Kirschgummi	45.6 » (Ch)	40.1	
Gummi arabicum	27.9 » (G.)	24.5	
Rohfaser aus Haferstroh	13.9 » (Ch.)	12.2	

[1]) Die Materialien sind zu verschiedenen Zeiten untersucht worden, es sollen die Untersuchungen mit identischen Proben wiederholt werden.

Eins ist jedoch noch zu bedenken.

Der Ausdruck »Pentaglycosen« oder »Pentosen« in den betreffenden Producten ist als solcher nicht richtig, denn Arabinose und Xylose entstehen zwar beim Erhitzen jener Materialien mit Salzsäure, sie sind aber nicht als solche vorhanden, sondern sie entstehen hydrolytisch aus anderen amorphen Muttersubstanzen, nämlich die Xylose aus dem Holzgummi oder dem Xylan, die Arabinose aus der ganz reinen Arabinsäure oder E. Schulze's Metaraban [1]).

Man muss also die Furfurolprocente nicht auf Pentaglycosen, sondern auf die wasserärmeren Muttersubstanzen, welche allgemein »Pentosan« (s. Stone [2])) genannt werden können, umrechnen und zu diesem Zwecke die Formeln der letztgenannten Stoffe kennen.

Wenn Xylan und Araban $C_5H_{10}O_5 - H_2O$ oder $C_5H_8O_4$ sind, muss man die obigen Pentose-Zahlen nach dem Verhältnisse 150 : 132 umrechnen, wenn sie $2\,C_5H_{10}O_5 - H_2O$ oder $C_{10}H_{18}O_9$ sind, dagegen nach dem Verhältnisse 300 : 282.

Die Nothwendigkeit dieser Rechnung ergiebt sich u. a. aus der an sich unmöglichen Zahl 108.6 pCt. Xylose im Holzgummi.

Wahrscheinlich ist $C_5H_8O_4$ die richtige Formel des Holzgummis oder des Xylans und des Metarabans, denn nach den von Poumarède und Figuier [3]), von Thomsen [4]), von Schuppe [5]), von Koch [6]), von Wheeler und Tollens [7]) ausgeführten Analysen ist stets erheblich mehr Kohlenstoff gefunden als der Formel $C_{10}H_{18}O_9$ entspricht, und viele Analysen stimmen für die Formel $C_5H_8O_4$ ebenso gut oder besser als für die früher sehr gerechtfertigte, jetzt aber natürlich zu verlassende ältere Formel des Holzgummis, $C_6H_{10}O_5$.

Berechnet für		Gefunden von				
$C_{10}H_{18}O_9$	$C_5H_8O_4$	Poumarède und Figuier (120° getr.)	Thomsen (100° getr.)	Schuppe	Koch	Wheeler und Tollens (97° getr.)
C 42.55	45.45	43.0-43.9	44.12-44.55	44.3-45.7	44.5-45.1	43.7-44.3
H 6.38	6.07	5.9- 6.3	6.03- 6.42	6.3- 6.8	6.0- 6.1	6.2- 6.2
O 51.06	48.48	—	—	—	—	—

[1]) Diese Berichte XXIII, 3110.

[2]) J. of anal. a. appl. Ch. loc. cit.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. 42, 30, (1847). Journ. de Pharm. et de Chim. 12, 81.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 19, 152, 164.

[5]) Dorpater Dissert. 1882, 22.

[6]) Pharmac. Zeitschr. f. Russl. 1886, 671.

[7]) Ann. Chem. Pharm. 254, 321.

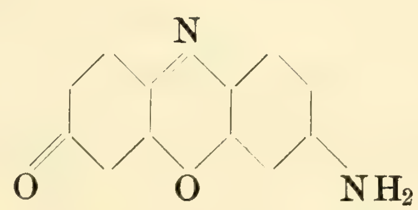
Wir haben folglich alle Zahlen der zweiten Spalte der obigen Tabelle mit $^{132}/_{150}$, d. h. 0.88, multiplicirt und so die etwas kleineren Zahlen für Pentosane erhalten, welche sich in der Spalte 3 finden. Für das Holzgummi reducirt sich auf diese Weise die Pentosenzahl 108.6 pCt. zu der sehr wahrscheinlichen Pentosanzahl 95.6 pCt., welche sagt, dass das betreffende Holzgummi fast reines Xylan gewesen ist.

Ob in den Stoffen, welche nur wenig Furfurol geben, das betreffende Pentosan, $C_5H_8O_4$, frei oder aber in Verbindung mit dem entsprechenden Derivat der Hexosen, nämlich $C_6H_{10}O_5$, vorhanden ist und im letzteren Falle Doppelverbindungen, wie z. B. $C_5H_8O_4 + C_6H_{10}O_5 = C_{11}H_{18}O_9$ u. s. w., bildet, lässt sich kaum entscheiden [1]).

580. R. Nietzki und B. Schündelen: Ueber die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf mehrwerthige Phenole.

(Eingegangen am 11. November.)

Anknüpfend an die Untersuchung der Weselsky'schen Resorcinfarbstoffe haben R. Nietzki und H. Mäckler gezeigt, dass durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf Resorcin ein dem Resorufin analoger Farbstoff entsteht, welchem die nachstehende Constitutionsformel zugeschrieben werden musste:



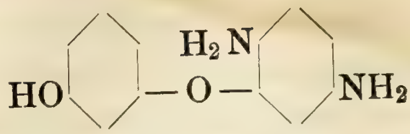
und welcher der obigen Analogie zufolge mit dem Namen Resorufamin belegt wurde.

Wir haben einige Versuche zu weiteren Synthesen dieses Körpers oder wenigstens einiger Isomeren und Analogen angestellt, und wenn hier das angestrebte Ziel auch nicht erreicht wurde, führten diese doch zu einigen immerhin mittheilenswerthen Thatsachen.

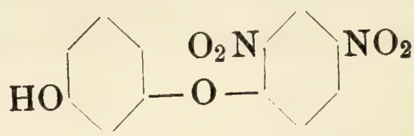
---

[1]) Lintner und Düll (Chemiker-Zeitung 1891, 266) nehmen für das Galactose und Xylose liefernde Gummi aus Gerste die Formel $C_{11}H_{20}O_{10}$ $= C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5 - H_2O$) an.

Es war zu erwarten, dass ein Diamidophenylresorcin von der Formel



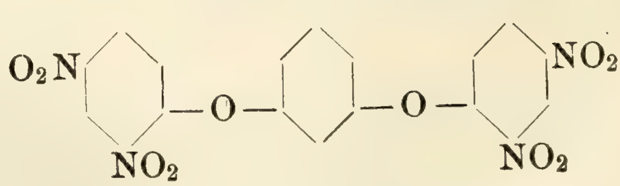
sich bei der Oxydation zu Resorufamin condensiren würde. Ein solcher Körper war für den Augenblick nicht zugänglich, wir hofften jedoch durch Behandlung von Mononatriumresorcin mit Dinitrochlorbenzol ein Dinitrophenylresorcin von der Formel:



zu erhalten, durch dessen Reduction und Oxydation man zu einem Isomeren des Resorufamins gelangen konnte. Zur Darstellung des obigen Körpers wurden moleculare Mengen von Resorcin, Natriumalkoholat und asymmetrischem Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Schon in der Kälte reagiren die Körper auf einander, die Flüssigkeit färbt sich braun und bei längerem Stehen scheidet sich eine krystallinische Substanz ab. Dieselbe wurde zunächst mit Alkohol, dann zur Entfernung von Chlornatrium mit Wasser gewaschen.

Aus Eisessig krystallisirt die Substanz in nahezu farblosen, in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Blättern. Die vollständige Unlöslichkeit des neuen Körpers in Alkalilauge sprach nicht dafür, dass die Reaction in dem beabsichtigten Sinne verlaufen war, sondern machte es viel wahrscheinlicher, dass hier zwei Moleküle Dinitrochlorbenzol auf 1 Molekül Resorcin eingewirkt hatten. Es wurde denn auch eine erheblich höhere Ausbeute erhalten, als wir die Quantitäten von Natriumalkoholat und Dinitrochlorbenzol mit Bezug auf das Resorcin verdoppelten.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 184°, die Analyse zeigte im Verein mit der Bildungsweise, dass hier ein Tetranitrodiphenylresorcin von der Formel:



vorlag.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}N_4O_{10}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	48.8	48.7	—	pCt.
H	2.2	2.4	—	»
N	12.6	—	13.0	»

Der Körper ist gegen alle chemischen Reagentien äusserst indifferent. Durch Reductionsmittel wird er nur schwierig angegriffen und, wie es scheint, schliesslich völlig gespalten.

Von Anilin wird er beim Kochen gelöst und aus der stark gefärbten Lösung schied sich beim Erkalten eine hochrothe, schön krystallinische Substanz ab. Diese war nichts anderes als das von Engelhardt und Latschinoff entdeckte asymmetrische Dinitrodiphenylamin. Der Körper hatte hier somit wie Dinitrochlorbenzol reagirt, es waren die beiden Dinitrobenzolreste unter Abspaltung des Resorcins an den Stickstoff des Anilins getreten.

Bei der Behandlung mit kalter rauchender Salpetersäure nimmt die Substanz noch eine Nitrogruppe, beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure deren zwei auf.

Das Mononitroproduct (Pentanitrodiphenylresorcin) besitzt merkwürdigerweise einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als das Tetranitroproduct: es schmilzt bei 68°.

	Berechnet für $C_{18}H_9N_5O_{12}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	44.35	44.7	—	pCt.
H	1.84	2.2	—	»
N	14.37	—	14.4	» .

Das Dinitroderivat schmilzt bei 220°.

	Berechnet für $C_{18}H_8N_6O_{14}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	40.73	41.01	—	pCt.
H	1.50	1.90	—	»
N	15.78	—	16.00	»

Beide Substanzen lieferten beim Kochen mit Anilin das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin, eine Thatsache, welche vermuthen lässt, dass die neu eintretenden Nitrogruppen in den Resorcinrest eingreifen.

Die vorstehenden Thatsachen veranlassten uns, die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Hydrochinon und Brenzcatechin unter ähnlichen Bedingungen zu studiren.

Es sei hier voraus bemerkt, dass das Erstere sich dem Resorcin durchaus analog verhielt und dass hier ebenfalls zwei Dinitrobenzolreste in die Hydroxyle eingriffen.

Das Brenzcatechin dagegen reagirte merkwürdigerweise gar nicht im obigen Sinne, es konnte hier nur immer die Bildung von Dinitrophenetol (aus Dinitrochlorbenzol und Natriumalkoholat entstanden) constatirt werden.

Das Tetranitrodiphenylhydrochinon ist noch erheblich schwieriger löslich, als der entsprechende Resorcinkörper. Aus Eisessig krystallisirt er in silberglänzenden bei 240° schmelzenden Blättchen.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}N_4O_{10}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	48.80	48.84	—	pCt.
H	2.20	2.90	—	»
N	12.60	—	12.80	»

Durch Kochen mit Anilin wird der Körper unverändert gelöst, eine Bildung von Dinitrodiphenylamin findet hier nicht statt.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure beziehungsweise Salpeterschwefelsäure können in den Körper noch zwei oder drei Nitrogruppen eingeführt werden.

Das Dinitroderivat, also Hexanitrodiphenylhydrochinon, krystallistallisirt aus Eisessig in fast farblosen Blättchen und schmilzt bei 190°.

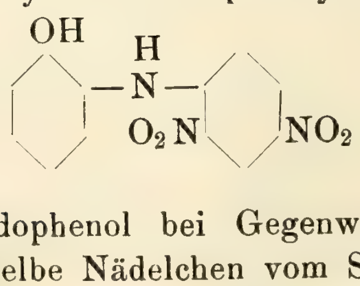
	Berechnet für $C_{18}H_8N_6O_{14}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	40.73	40.86	—	pCt.
H	1.50	1.70	—	»
N	15.78	—	15.9	»

Das Trinitroderivat (Heptanitrodiphenyl-Hydrochinon) schmilzt bei 220° und ist dem Vorigen im Aussehen ähnlich.

Beide Körper werden beim Kochen mit Anilin unter Bildung von Dinitrodiphenylamin zersetzt, die eintretenden Nitrogruppen haben hier also einen lockernden Einfluss auf den sonst gegen dieses Reagens widerstandsfähigen Körper ausgeübt.

Wir haben ferner Dinitrochlorbenzol auf Orthonitrophenol und auf Amidoresorcin einwirken lassen und dabei die nachstehenden Substanzen erhalten:

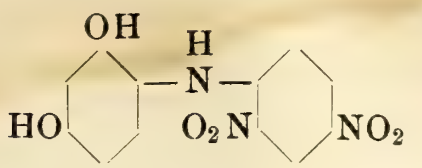
1. Oxydinitrodiphenylamin,



entsteht aus Orthoamidophenol bei Gegenwart von Natriumacetat. Es bildet kleine braungelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 190°.

	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	52.36	52.53	—	pCt.
H	3.27	3.60	—	»
N	15.27	—	15.31	»

2. Dioxydinitrodiphenylamin,



bildet sich unter gleichen Umständen aus Dinitrochlorbenzol und Amido-Resorcin. Es bildet braune Nadeln mit bläulichem Flächenschimmer, welche bei 183° schmelzen.

	Berechnet für $C_{12}H_9N_2O_6$	Gefunden I.	II.	
C	49.48	49.5	—	pCt.
H	3.08	4.2	—	»
N	14.40	—	14.2	»

Beide Substanzen liessen sich leicht reduciren und die Reductionsproducte gaben mit Oxydationsmitteln Farbenreactionen, welche auf eine Azinbildung schliessen liessen. Die Ausbeute von den betreffenden Farbstoffen war jedoch so gering, dass wir von einer weiteren Untersuchung derselben Abstand nehmen mussten.

---

581. W. Koenigs: Ueber trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. November.)

In der Juli-Nummer der Wiener Monatshefte für Chemie XII, 338 ist ein Aufsatz von J. Kachler über dasselbe Thema erschienen, welchen Hr. A. Lieben aus dem Nachlasse des leider so vorzeitig der Wissenschaft entrissenen Forschers mittheilt. Kachler fand, dass beim Erhitzen der trockenen Silbersalze verschiedener flüchtiger organischer Säuren diese letzteren der Hauptmenge nach unzersetzt abdestilliren unter Zurücklassung von metallischem Silber. Der zur Regenerirung der Säuren aus ihren Salzen nöthige Wasserstoff scheint durch tiefergehende Zersetzung eines Theils der Salze geliefert zu werden, indem sich gleichzeitig etwas Kohle, Kohlensäure u. s. w. bilden.

Von den früheren Beobachtungen anderer Forscher über denselben Gegenstand finden sich in der Abhandlung von Kachler lediglich solche citirt, welche den seinigen ähnliche Resultate ergeben haben.

Ich möchte mir daher erlauben daran zu erinnern, dass in manchen Fällen die Zersetzung der Silbersalze organischer Säuren durch

Erhitzen in ganz anderem Sinne verläuft und zwar derart, dass unter Abspaltung von Kohlensäure die den betreffenden Säuren zu Grunde liegenden Substanzen in reichlicher Menge gebildet werden.

Durch trockene Destillation der Silbersalze von α-Oxycinchoninsäure, α-Aethoxycinchoninsäure und α-Oxychinolinsäure konnten G. Koerner[1]), R. Geigy[2]) und ich in glatter Weise unter Abspaltung von Kohlensäure Carbostyril, Aethylcarbostyril und α-Oxypyridin (resp. α-Pyridon) gewinnen. Dieselbe Methode ermöglichte es später von Pechmann[3]) und Cornelius, die von ihnen synthetisch dargestellte Dioxyphenylessigsäure, $C_6H_3<^{(OH)_2}_{CH_2-CO_2H}$, in Orcin, $C_6H_3<^{(OH)_2}_{(CH_3)}$, überzuführen.

Durch Destillation von *n*-phenylosotriazolcarbonsaurem Silber erhielt von Pechmann[4]) das der Säure zu Grunde liegende *n*-Phenylosotriazol. Es verdient dabei hervorgehoben zu werden, dass in den meisten dieser Fälle die sonst üblichen Methoden, welche zum Ersatz von Carboxyl-Gruppen durch Wasserstoff dienen z. B. Erhitzen der Säuren für sich oder mit Wasser oder Halogenwasserstoffsäuren, ferner die Destillation mit Kalk, Natronkalk, Baryt u. s. w vollständig versagten.

In neuester Zeit hat E. Buchner[5]) bei Destillation der Silbersalze der Pyrazolintricarbonsäure und der Phenylpyrazolindicarbonsäure in guten Ausbeuten Pyrazol, resp. Phenylpyrazol erhalten.

Da somit die Destillation von Silbersalzen organischer Säuren sich schon in manchen Fällen als das einzige Verfahren erwiesen hat, welches den Ersatz von Carboxylen durch Wasserstoff gestattet, so scheint mir der Hinweis auf diese, wie es scheint, wenig bekannte Methode nicht überflüssig zu sein.

In solchen Fällen, in welchen sich die Verwendung der Silbersalze wegen gar zu grosser Zersetzlichkeit verbietet, kann man sich vielleicht nach von Pechmann's Vorgang an ihrer Statt der Quecksilbersalze zu dem gleichen Zweck bedienen. So konnte von Pechmann[6]) aus der empfindlichen Cumalinsäure durch trockene Destillation ihres Quecksilberoxydulsalzes reichliche Mengen des gesuchten Cumalins gewinnen.

[1]) Koenigs und Koerner, diese Berichte XVI, 2152.
[2]) Koenigs und Geigy, diese Berichte XVII, 590.
[3]) Cornelius und von Pechmann, diese Berichte XIX, 1451.
[4]) von Pechmann, Ann. Chem. Pharm. **262**, 290.
[5]) E. Buchner, Habilitationsschrift S. 52 und 75.
[6]) von Pechmann, Ann. Chem. Pharm. **264**, 304.

582. E. Baumann und E. Fromm: Die Thioderivate des Furfurols.

(Ueber Thioaldehyde. IX. Mittheilung).

(Eingegangen am 12. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In früheren Mittheilungen haben wir gezeigt, dass die Isomerie der Trithioaldehyde als stereochemische aufzufassen ist, und haben eine Theorie derselben aufgestellt, nach welcher der Schwefel bei dieser Isomerie ganz unbetheiligt ist, und die beobachteten Isomerieen eine einfache Erklärung finden, durch die Ableitung der Trithioaldehyde von dem Trimethylen. Um die hierbei in Betracht kommenden Verhältnisse erkennen zu lassen, haben wir die vom Trimethylen abzuleitenden Stereoisomerieen ausführlich entwickelt [1]). Leider ist uns dabei unbekannt geblieben, dass Ed. Buchner schon früher die Stereoisomerie von Trimethylenderivaten erörtert, und bei den Trimethylencarbonsäuren untersucht hat [2]). Wir haben daher nachträglich zu constatiren, dass die von uns gegebene Darlegung der Trimethylenderivate im Einklange mit den früher veröffentlichten Betrachtungen Buchner's steht, welcher wie wir von der von A. von Baeyer entwickelten Theorie der Stereoisomerie bei ringförmigen Gebilden ausging.

Nach den bisher gemachten Beobachtungen über die Thioaldehyde ergaben sich einige Unterschiede zwischen den Aldehyden der aliphatischen und denjenigen der aromatischen Reihe, welche sich in folgenden Sätzen zusammen fassen lassen.

1) Die Aldehyde der aliphatischen Reihe verbinden sich mit Schwefelwasserstoff zu ziemlich beständigen Oxymercaptanen, welche sich in Alkalien leicht lösen und alle Reactionen der Mercaptane zeigen. Dagegen werden die aus den aromatischen Aldehyden zunächst auch gebildeten Oxymercaptane alsbald durch Wasseraustritt in polymere Thioaldehyde, zu welchen 10 oder 12 Moleküle des einfachen Thioaldehydes sich vereinigen, übergeführt.

2) Die Trithioaldehyde der aliphatischen Reihe enthalten den Schwefel in festerer Bindung als die aromatischen Trithioaldehyde: die ersteren können unzersetzt verflüchtigt werden, die letzteren zer-

---

1) Diese Berichte XXIV, 1419 ff.

2) Ed. Buchner: Einwirkung von Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren, Diese Berichte XXIII, 701, ausführlicher in der in diesem Jahre erschienenen Habilitationsschrift: Synthesen von Pyrazol-, Pyrazolin- und Trimethylenderivaten mittels Diazoessigäther von E. Buchner, München 1891.

3) Ann. Chem. 211, 214.

fallen beim Erhitzen in Schwefel und Stilbene; die ersteren liefern bei der Oxydation mit Permanganat Trisulfone und Disulfonsulfide, die letzteren geben unter Abspaltung des Schwefels leicht die Oxydationsproducte der entsprechenden Aldehyde.

Es war von Interesse, zu erfahren, wie in dieser Hinsicht das Furfurol, welches bekanntlich in fast allen Beziehungen dem Bittermandelöl sehr ähnlich ist, sich verhalten würde. Der Versuch ergab eine nahezu völlige Analogie des Furfurols mit dem Bittermandelöl. Wie alle Aldehyde — mit Ausnahme des Formaldehyds — liefert es zwei Trithioderivate, welche als α- und β-Modification unterschieden werden. Bezüglich des Isomerieverhältnisses dieser Körper verweisen wir auf unsere früheren Ausführungen [1]).

Darstellung der Trithiofurfurole.

Eine auf — 5° abgekühlte Lösung von 10 g Furfurol in 50 ccm Alkohol wird zu einer gleichfalls abgekühlten Mischung von 20 ccm concentrirter Salzsäure und 50 ccm Alkohol langsam hinzugegossen. Durch das mit Kältemischung gut gekühlte Gemenge wird 2 Stunden lang ein mässiger Strom von Schwefelwasserstoff geleitet, und die gesättigte Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen. Dabei entsteht eine reichliche krystallinische Abscheidung, welche sich beim Stehen vermehrt.

Die Flüssigkeit wird mit dem Niederschlage in überschüssige Sodalösung eingetragen, um die Salzsäure, welche die Bildung von dunkel gefärbten Producten begünstigt, zu beseitigen. Der Niederschlag wird abfiltrirt und im Exsiccator getrocknet. Man erhält so ein nur wenig gefärbtes Krystallpulver. Obwohl aber die Ausbeute an dieser Substanz nahezu quantitativ ist, erhält man doch kaum 10 pCt. vom Ausgangsmaterial von den beiden stereoisomeren Trithioaldehyden, deren Trennung mit grossen Verlusten verknüpft ist. Bei der Behandlung der Substanz mit Lösungsmitteln treten stets gefärbte Zersetzungsproducte auf, die nur unter grosser Einbusse an Trithioaldehyd mit Hülfe von Thierkohle entfernt werden können.

Löst man das Rohproduct in Benzol oder Chloroform und versetzt die Lösung mit Alkohol, so ist in dem dadurch gebildeten schwarzen Niederschlage der grösste Theil des β-Körpers, in der dunkelbraunen Lösung die Hauptmenge des α-Körpers enthalten. Die Gewinnung und Reinigung des ersteren gelingt leicht, die des α-Körpers wird dadurch besonders erschwert, dass dunkel gefärbte Producte ihm nicht nur energisch anhaften, sondern auch aus seinen Lösungen leicht gebildet werden. Es gelang uns deshalb erst nach mehreren vergeblichen Versuchen, diesen Körper in reinem Zustande zu erhalten.

---

[1]) Baumann und Fromm, XXIV, 1419 ff.

α-Trithiofurfurol, $(C_5H_4SO)_3$.

Die braune benzol-alkoholische Lösung des α-Körpers wird so lange mit Thierkohle geschüttelt, bis sie nahezu farblos geworden ist. Die abfiltrirte Lösung wird, unter Vermeidung von stärkerem Erwärmen, zur Krystallisation verdunstet. Die hierbei gewonnenen braun gefärbten Krystalle werden mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so farblose Krystalle, welche auch nach dem Trocknen an der Luft sich wieder gelb bis bräunlich färben.

Das α-Trithiofurfurol schmilzt bei 128°; es löst sich sehr leicht in Benzol und in Chloroform, etwas weniger leicht in Alkohol, garnicht in Wasser.

I. 0.196 g Substanz gaben 0.3825 g Kohlensäure = 53.22 pCt. Kohlenstoff und 0.0728 g Wasser = 4.10 pCt. Wasserstoff.

II. 0.204 g Substanz gaben 0.4009 g Kohlensäure = 53.54 pCt. Kohlenstoff und 0.0675 g Wasser = 3.62 pCt. Wasserstoff.

III. 0.100 g Substanz gaben 0.207 g $BaSO_4$ = 28.43 pCt. Schwefel.

Ber. für $(C_5H_4SO)x$			Gefunden I.	II.	III.	
C_5	60	53.57	53.22	53.54	—	pCt.
H_4	4	3.57	4.10	3.62	—	»
S	32	28.57	—	—	28.43	»
O	16	14.28	—	—	—	»
	112	99.99				

Die Moleculargewichtsbestimmung nach **Raoult** mit Naphtalin gab folgende Werthe:

	Substanz	Naphtalin	beobacht. Depression	Moleculargewicht Gef.	Moleculargewicht Ber. für $(C_5H_4SO)_3$
α-Trithiofurfurol	I. 0.4115 g	30 g	0.31	316	336
	II. 0.8435 »	30 »	0.59	334	

In Benzol gelöstes α-Trithiofurfurol giebt auf Zusatz eines Jodkrystalles braun gefärbte schmierige Producte; setzt man aber etwas Jodäthyl, welches nicht zu viel freies Jod enthält, hinzu, so krystallisirt aus der Lösung in wenigen Minuten das β-Trithiofurfurol aus.

β-Trithiofurfurol, $(C_5H_4SO)_3$.

Der durch Fällung mit Alkohol aus der Benzollösung des Rohproductes gewonnene schwarze Niederschlag wird in viel überschüssigem Chloroform oder Benzol gelöst, und die siedende Lösung mit Thierkohle entfärbt. Beim Verdunsten der Lösung erhält man eine noch etwas gefärbte Krystallmasse, welche nach 2 maligem Umkrystallisiren aus Benzol farblose ansehnliche Krystallnadeln giebt. Diese färben sich beim Aufbewahren nicht so leicht als der α-Körper.

Das β-Trithiofurfurol schmilzt bei 229°, ist in Chloroform leicht, schwerer in Benzol, und fast gar nicht in Alkohol löslich.

Analysen:

I. 0.2452 g Substanz gaben 0.486 g Kohlensäure = 53.95 pCt. Kohlenstoff und 0.079 g Wasser = 3.57 pCt. Wasserstoff.

II. 0.100 g Substanz gaben 0.206 g $BaSO_4$ = 28.29 pCt. Schwefel.

Ber. für $(C_5H_4SO)x$			Gefunden I.	Gefunden II.	
C_5	60	53.57	53.95	—	pCt.
H_4	4	3.57	3.57	—	»
S	32	28.57	—	28.29	»
O	16	14.28	—	—	»
	112	99.99			

Molecularbestimmung:

	Substanz	Naphtalin	beobachtete Depression	Moleculargewicht Gefunden	Moleculargewicht Ber. für $(C_5H_4SO)_3$
I.	0.321 g	30 g	0.21°	356	336
II.	0.7165 g	30 »	0.50°	334	

Für die Darstellung des β-Trithiofurfurols, wenn es nur gilt, diesen Körper zu erhalten, empfiehlt es sich, das Rohproduct in Benzol zu lösen, mit jodhaltigem Jodäthyl zu versetzen, und die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Benzol zu reinigen. Man erhält hierbei mehr als 50 pCt. von dem Rohproduct als reines β-Trithiofurfurol.

Der β-Trithiofurfurol nimmt im Gegensatz zu den aromatischen β-Trithioaldehyden, bei welchen die Aldehydgruppe im Benzolkern gebunden ist, kein Krystallbenzol auf[1]).

Die beiden Trithiofurfurole lassen sich durch Kaliumpermangana ebensowenig als die Trithiobenzaldehyde zu Trisulfonen oxydiren. Der Schwefel ist in ihnen wie in den aromatischen Trithioaldehyden nicht sehr fest gebunden. Sie sind wie diese nicht ohne Zersetzung flüchtig. Das β-Trithiofurfurol zersetzt sich beim Schmelzen (229°) unter stürmischer Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Das α-Trithiofurfuro erleidet dieselbe Zersetzung oberhalb 210°. In beiden Fällen sublimirt ein prachtvoll krystallisirender Körper, das Furfurostilben, von welchem unten die Rede sein wird.

Polymeres Thiofurfurol.

Dieser Körper wird leicht erhalten, wie Laurent's polymere Thiobenzaldehyd, wenn man eine Lösung von Furfurol in absoluten

---

1) Diese Berichte XXIV, 1430.

Alkohol mit alkoholischem Schwefelammonium vermischt. Beim Stehen scheidet sich aus der Mischung bald ein weisses, krystallinisches Pulver ab, welches nach dem Auswaschen mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Dieses Product erweicht bei 80° und ist bei 90—91° geschmolzen. Die Analyse ergab für die Formel (C_5H_4OS) ziemlich gut stimmende Werthe:

I. 0.1929 g Substanz gaben 0.3813 g Kohlensäure = 53.9 pCt. Kohlenstoff und 0.0723 g Wasser = 4.16 pCt. Wasserstoff.

II. 0.0902 g Substanz gaben 0.189 g Bariumsulfat = 28.78 pCt. Schwefel.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_5	60	53,57	53.9	—	pCt.
H_4	4	3.57	4.16	—	»
O	16	14.29	—	—	»
S	32	28.57	—	28.78	»
	112	100.00			

Das polymere Thiofurfurol ist eine seit langer Zeit bekannte Substanz. Cahours[1]) beschrieb einen Körper, dessen Eigenschaften mit dem von uns dargestellten Producte übereinstimmen, welchen er bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Furfuramid erhalten hat. Diese, Thiofurfurol benannte, Substanz bildete ein weisses krystallinisches Pulver, wenn sie bei niederer Temperatur dargestellt war, eine harzartige Masse, wenn die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine warme und concentrirte Lösung des Furfuramids stattfand. Trotz dieser Verschiedenheit des Aussehens zeigten beide Producte die gleiche Zusammensetzung. Cahours bemerkt ferner, dass derselbe Körper auch bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Furfurol gebildet werde.

Die Moleculargewichtsbestimmung des polymeren Thiofurfurols ergab erstaunlich hohe Werthe. Wenn es schon auffällig erscheinen musste, dass der polymere Thiobenzaldehyd (Laurent) eine Vereinigung von 10 bis 12 Molekülen des geschwefelten Benzaldehydes darstellt, so ist noch ungleich bemerkenswerther das Ergebniss der Moleculargewichtsbestimmungen des polymeren Thiofurfurols, nach welchen das letztere ein Moleculargewicht von als mehr 2000 besitzt und die Vereinigung von 18 bis 20 Molekülen des geschwefelten Furfurols darstellt. Es wird danach von Interesse sein, festzustellen, ob die Aneinanderlagerung einer so grossen Zahl gleichartiger Moleküle, welche hier bei niederer Temperatur fast augenblicklich erfolgt, durch den Schwefelgehalt der Verbindungen bedingt wird oder ob eine solche auch bei der Polymerisation von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen einzutreten vermag.

[1]) Ann. Chem. 69, 85.

Wir lassen zunächst die Werthe von 2 Bestimmungen mit zwei Präparaten verschiedener Darstellung folgen:

	Substanz	Naphtalin	beob. Depression	Moleculargew. gefunden:
I.	0.4733 g	10 g	0.17°	1949
II.	1.403 »	10 »	0.45°	2128

Bei Wiederholung der Ablesungen dadurch, dass die Erstarrungstemperatur nach erneutem Schmelzen wieder beobachtet wurde, zeigte sich regelmässig, dass die Depression nach jeder neuen Schmelzung grösser wurde. Da hierbei jedesmal das Auftreten eines scharfen lauchartigen Geruches und eine Spur von Schwefelwasserstoff bemerkt wurde, ist diese Zunahme der Depression jedenfalls durch eine Spaltung der hochpolymeren Körper bedingt, welcher nur bei niederer Temperatur bestehen kann.

Wir lassen 2 Reihen solcher Ablesungen folgen, aus welchen das Anwachsen der Depression nach verschieden langem Erwärmen der polymeren Thiofurfurole (auf ca. 90°) ersichtlich ist.

	Substanz	Naphtalin	Dauer der Erwärmung der Naphtalinlösung im Wasserbade	beobachtete Depression
I.	0.4733 g	10 g	—	0.17°
	»	»	½ Stunde	0.20°
	»	»	1 »	0.24°
	»	»	1½ »	0.27°
	»	»	2½ »	0.37°
	»	»	3 »	0.39°

	Substanz	Naphtalin	Dauer der Erwärmung der Naphtalinlösung im Wasserbade	beobachtete Depression
II.	1.403 g	10 g	—	0.45°
	»	»	4 Stunden	0.75°
	»	»	5 »	0.85°
	»	»	7 «	1.15°
	»	»	9 »	1.44°
	»	»	10 »	1.61°
	»	»	folgender Tag	1.72°
	»	»	weitere 2 Stunden	1.95°
	»	»	4 Stunden	2.15°
	»	»	6 »	2.28°

Die niedrigste Depression, welche beim Erstarren der ersten Naphtalinlösung abgelesen wurde, entspricht einem Moleculargewicht von 2182, für die Formel $(C_4H_5OS)_{20}$ ist das berechnete Moleculargewicht 2240. Bei der leichten Veränderlichkeit der Substanz ist es

wohl möglich, dass die beobachtete Depression noch zu hoch gefunden wurde und das Moleculargewicht in Wirklichkeit $(C_4H_5OS)_{24}$ betrage. Sehr bemerkenswerth ist es, dass das polymere Thiofurfurol aus genau doppelt so viel Molekülen Furfurol (20 vielleicht 24) gebildet wird als bei der Entstehung des polymeren Thiobenzaldehydes Moleküle von Benzaldehyd (10 vielleicht 12) sich mit Schwefel vereinigen.

Aus der in der II. Beobachtungsreihe abgelesenen höchsten Depression (nach 22stündigem Erhitzen) von 2.28^0 würde noch ein Moleculargewicht von 430 sich berechnen, während der Formel $(C_5H_4OS)_4$ die Zahl 448 entspricht. Indessen handelt es sich bei der Zersetzung des polymeren Thiofurfurols wohl keineswegs um einen allmählich fortschreitenden glatten Zerfall in Körper gleicher Zusammensetzung von niedrigerem Moleculargewicht. Dagegen spricht die beim längeren Erhitzen deutlicher eintretende Entwicklung von Schwefelwasserstoff und von gefärbten Producten in der Lösung.

Das polymere Thiofurfurol wird auch gebildet, wenn man in die weingeistige Lösung des Furfurols trockenen Schwefelwasserstoff einleitet. Nach einigen Stunden beginnt die trübe Flüssigkeit eine schwach röthlich gefärbte harzartige Masse abzuscheiden, welche bei weiterem Stehen sich vermehrt. Diese harzige Masse schliesst scharf riechende Producte ein; beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum nimmt sie während Wochen beständig an Gewicht ab, wobei sie allmählich erhärtet, zugleich aber an der Oberfläche sich schwarzbraun färbt. In Alkalien ist sie ganz unlöslich, beim Erhitzen verhält sie sich genau wie das früher beschriebene polymere Thiofurfurol von Cahours. In Benzol ist sie leicht löslich, auf Zusatz von jodhaltigem Jodäthyl krystallisirt bald das β-Trithiofurfurol aus. Genau dasselbe Verhalten zeigt auch das polymere Thiofurfurol, welcher nach Cahours' Vorschrift bereitet ist.

Da keine Möglichkeit vorlag, das harzige Product von den Beimengungen und Einschlüssen zu trennen, haben wir Analysen dieses Körpers, dessen Natur im Uebrigen nach den Erfahrungen beim polymeren Thiobenzaldehyd[1]) nicht zweifelhaft sein kann, nicht ausgeführt.

Furfurostilben, $C_{10}H_8O_2$.

Erhitzt man eines der Trithiofurfurole oder das polymere Thiofurfurol in einer Reagirröhre über der Flamme, so findet unter stürmischer Entwickelung von Schwefelwasserstoff Zersetzung statt, bei welcher viel Kohle abgeschieden und gelbe Oeltropfen verflüchtigt werden, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren. Diesen Körper hat Cahours[2]) schon beobachtet und durch Umkrystallisiren aus

[1]) Diese Berichte XXIV, 1439.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 70, 88, 1849.

Alkohol rein gewonnen. Er erhielt ihn in Form langer, farbloser Nadeln, welche das schöne Farbenspiel des Diamants zeigen. Indessen hat Cahours seine Zusammensetzung nicht richtig ermittelt, er schrieb ihm auf Grund seiner Analysen die Formel $C_9H_8O_2$ zu.

Schwanert[1]) erkannte die richtige Zusammensetzung der schön krystallisirenden Verbindung, von welcher auch er das schöne Farbenspiel der Krystalle im auffallenden Lichte besonders erwähnt; allein es gelang ihm ebensowenig als Cahours, Verbindungen des Körpers darzustellen oder ihn in einfachere Producte zu spalten, um auf diesem Wege seine Moleculargrösse zu ermitteln.

Wir stellten die Substanz zuerst durch trockene Destillation von dem Gemenge der beiden Trithiofurfurole oder der polymeren Thiofurfurole dar, bemerkten aber dabei bald, dass die relativ geringe Ausbeute an Furfurostilben mit der bei der Zersetzung auftretenden Schwefelwasserstoffentwickelung zusammenhängen müsse. Auf Grund der Beobachtungen über die Bildung von Stilben und Thionessal aus den Thiobenzaldehyden versuchten wir die Schwefelwasserstoffentwickelung zu umgehen. Dieses gelingt leicht, wenn man das polymere Thiofurfurol verwendet und beim Erhitzen nicht über 160° geht. Dabei verläuft die Spaltung sehr viel glatter und liefert eine 3—4 mal so grosse Ausbeute an Furfurostilben als die trockene Destillation. Das Erhitzen im Oelbade muss 10—12 Stunden fortgesetzt werden. Dabei sublimirt die grösste Menge des gebildeten Stilbens in den oberen Theil des Gefässes als schwach gelb gefärbte Krystallmasse; am Boden desselben bleibt eine schwarze, theerähnliche Masse, welche den abgeschiedenen Schwefel einschliesst und bei weiterem Erhitzen noch etwas dunkler gefärbtes Furfurostilben liefert.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es leicht gereinigt. Es besitzt einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch und ist, wenn auch etwas schwer, mit Wasserdämpfen flüchtig. Das reinste Präparat schmolz bei 101°, während Schwanert den Schmelzpunkt von 98° beobachtet hat.

Die Analysen ergaben die folgenden Werthe:

I. 0.193 g Substanz gaben 0.527 g Kohlensäure = 74.47 pCt. Kohlenstoff und 0.0902 g Wasser = 5.19 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1584 g Substanz gaben 0.4348 g Kohlensäure = 74.85 pCt. Kohlenstoff und 0.0733 g Wasser = 5.14 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	120	75.00	74.47	74.85 pCt.
H_8	8	5.00	5.19	5.14 »
O_2	32	20.00	—	—
	160	100.00.		

[1]) Ann. Chem. Pharm. 134, 61.

Nach der Art der Bildung der Substanz konnte kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass es das Stilben (welchen Namen es nach seinen Eigenschaften nicht minder als das gewöhnliche Stilben verdient) der Furfuranreihe ist. Die Moleculargewichtsbestimmung bewies die Richtigkeit dieser Annahme.

	Substanz	Eisessig	Beobachtete Depression	gef.	Moleculargew. berechnet für $C_{10}H_8O_2$
Furfurostilben	0.423 g	51.9 g	0.21°	153	160 pCt.
»	1.099 »	59.6 »	0.45°	162	

Es war weiter von Wichtigkeit, zu ermitteln, ob bei der Zersetzung des Thiofurfurols zwei stereoisomere Furfurostilbene

$$\begin{array}{c} C_4H_5O-CH \\ \| \\ C_4H_5O-CH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_4H_5O\,.\,CH \\ \| \\ HC\,.\,C_4H_5O \end{array}$$

gebildet werden.

Wir haben indessen stets nur ein und denselben bei 101° schmelzenden Körper erhalten, so dass auch in dieser Hinsicht eine völlige Uebereinstimmung des Furfurolabkömmlings mit dem längst bekannten Stilben zu Tage tritt.

Da die Frage nach der Existenz stereoisomerer Stilbene eine gewisse principielle Bedeutung besitzt, sind Versuche in Angriff genommen worden, um sie an einer grösseren Zahl verschieden constituirter Stilbene zu prüfen. Letztere können mit grösster Leichtigkeit aus den polymeren Thioaldehyden der aromatischen Reihe gewonnen werden.

Erhitzt man Furfurostilben mit Schwefel, so tritt bei 190° eine schwache Schwefelwasserstoffentwickelung ein, welche zwischen 210 bis 220° so stürmisch wird, dass die Masse hoch aufschäumt. Auch dieses Verhalten entspricht ganz dem des gewöhnlichen Stilbens.[1]) Während aus dem letzteren bei dieser Reaction ganz glatt Thionessal gebildet wird, entstehen aus dem Furfurostilben geschwefelte Producte, welche eine schwarze theerartige Masse darstellen, aus der krystallisirte Producte bisher nur in Spuren abgeschieden werden konnten.

Freiburg i. B., Universitätslaboratorium.

---

[1]) Baumann und Klett, diese Berichte XXIV, 3307.

583. H. v. Pechmann: Ueber eine bequeme Darstellungsmethode der Dehydracetsäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 14. November.)

Die Untersuchung der Einwirkung von Säureanhydriden und Säurechloriden auf Acetondicarbonsäure, welche zur Zeit von Herrn Franz Neger ausgeführt wird, hat auch zu einer bequemen und ergiebigen Darstellungsmethode der Dehydracetsäure geführt, worüber vorläufig in Kürze berichtet werden soll.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetoncarbonsäure erhält man eine in schönen Blättchen krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 154°, welche isomer oder identisch mit einer Carbonsäure der Dehydracetsäure ist und auf verschiedenen Wegen in letztere übergeführt werden kann. Am zweckmässigsten scheint es zu sein, die Verbindung in verdünnter Natronlauge (1 Mol.) aufzunehmen, auf dem Wasserbad zur Trockne einzudampfen und die wässerige Lösung des Rückstandes mit Essigsäure auszufällen. Die abgeschiedene Dehydracetsäure ist fast rein. Die Ausbeute ist vorzüglich und beträgt auf 1 kg Citronensäure circa 300 g.

Die Identität der so dargestellten Verbindung ergiebt sich aus folgenden Eigenschaften: Charakteristische Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 108—109°. Eisenchlorid giebt eine rothgelbe Färbung. Beim Kochen mit concentrirter Natronlauge entsteht Aceton. Löst sich unzersetzt in heissen Mineralsäuren. Silbersalz und Jodmethyl liefern ein bei 91—92° schmelzendes Methylderivat. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff entsteht 2,6-Dimethylpyron vom Schmelzpunkt 132° (Feist). Durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht das »Amid« von Oppenheim und Precht, Schmelzpunkt 208°.

---

584. Ed. Donath: Ueber die »neue« Mangan- und Zinktrennung von P. Jannasch und Mac Gregory.

(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem haben P. Jannasch und Mac Gregory (Journ. für prakt. Chem. 1891, 43, 402) eine Abhandlung aus dem Universitätslaboratorium in Heidelberg veröffentlicht, in welcher sie eine »neue« quantitative Trennung von Mangan und Zink beschreiben,

welche auf der Fällbarkeit des Mangans in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd basirt ist. Ich habe bald darauf in der Chemikerzeitung 1891, No. 62, S. 1085, eine Mittheilung: Zur analytischen Anwendung von Baryum- und Wasserstoffsuperoxyd veröffentlicht, in welcher ich für diese Methode die Priorität für mich und R. Jeller reclamirte, da wir dieselbe schon 1887 gelegentlich einiger Mittheilungen aus dem bergakademischen Laboratorium in Leoben im Repertorium der analyt. Chemie 1887, 7, 36 beschrieben hatten. Da nun Jannasch im letzten Heft dieser Berichte (gemeinschaftlich mit Franzek) Seite 3204 diese äusserst bequeme und scharfe quantitative Trennung von Mangan und Zink bespricht, ohne von meiner Reclamation Notiz zu nehmen, so sehe ich mich genöthigt, an diesem Orte noch einmal darauf zurückzukommen.

Die Angabe von Jannasch und Mac Gregory, dass Carnot 1890 der Erste war, der Mangansalze durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung fällte und so den Mangangehalt quantitativ bestimmte, ist nicht zutreffend. Schon 1884 hat Hanofsky[1]) (Ber. der österr. Gesellsch. zur Förderung der chemischen Industrie 1884, S. 8) angegeben, dass Mangan aus ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd vollständig gefällt werde, und Jeller und ich (a. a. O.) haben 1887 Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Manganniederschlages untersucht. Wir ermittelten dieselbe in Bezug auf die als Mangansuperoxyd vorhandene Manganmenge, entsprechend der Formel $MnO, 5MnO_2$, was später 1890 von Carnot (Zeitschr. analyt. Chem. von Fresenius 1890, 337) bestätigt wurde, und fanden, dass es nur durch anhaltendes, heftiges Glühen vor dem Gebläse gelingt, ihn schliesslich vollständig in Mn_3O_4 überzuführen, weshalb wir es als zweckmässiger empfahlen, bei Fällungen oder Trennungen des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd den erhaltenen Niederschlag nach Rose's Methode in Schwefelmangan zu überführen. Wir fanden ferner, dass schon bei einmaliger Wiederholung der Fällung der Manganniederschlag völlig zinkfrei war, was sogar unsere auch zum Ausdruck gebrachte Verwunderung erregte, indem ja bekanntlich das Mangansuperoxyd grosse Neigung besitzt, mit mehreren Metalloxyden, speciell aber mit Zinkoxyd, salzartige Verbindungen zu bilden, welches Verhalten ja bei Volhard's Verfahren der Mangantitrirung (und aller ihrer Modificationen) eine wichtige Rolle spielt. Wir haben deshalb die überraschend leichte Trennbarkeit von Mangan und Zink in ammoniakalischer Lösung mittelst Wasserstoffsuperoxyd in einer

[1]) Siehe auch Jahresber. d. Ch. 1884, S. 1562; auf Fällung des Mangans mittelst Wasserstoffsuperoxyd bezügliche frühere Mittheilungen finden sich ferner: W. Diehl (Jahresber. d. Ch. 1883, 1567), J. Barlow, Jahresber. d. Ch. 1886, 1935.

längeren Fussnote unserer citirten Abhandlung noch besonders zu erklären versucht. Ich darf deshalb für die von Jannasch und Mac Gregory veröffentlichte »neue« Methode der Mangan- und Zinktrennung die Priorität wohl für mich und R. Jeller in Anspruch nehmen, und auch bezüglich der von Jannasch und Mac Gregory weiter studirten Trennung des Mangans von Nickel sind in unserer Mittheilung bereits die ersten Anhaltspunkte enthalten.

Chemisch-technologisches Laboratorium der technischen Hochschule in Brünn.

---

585. L. W. Winkler: Die Löslichkeit der Gase in Wasser.

[Zweite Abhandlung.[1]]

(Vorgelegt in der K. ung. Akademie d. Wissensch. von Hrn. Klassen-Präsidenten Prof. C. v. Than, am 16. März 1891.)

(Eingegangen am 18. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

II. Stickstoff in Wasser.

Die Darstellung des zu den Messungen verwendeten Stickstoffgases geschah aus Luft, deren Sauerstoff durch glühendes Kupfer entfernt wurde.

Eine lange, an beiden Enden verjüngte Verbrennungsröhre wurde zu zwei Dritteln mit Kupferspänen, zu einem Drittel mit körnigem Kupferoxyd beschickt, zum Glühen erhitzt und reine trockene Luft im langsamen Strome darüber geleitet. Der Stickstoff wurde über Quecksilber im Bunsen'schen Gasometer aufgefangen, in welchem sich auch etwas concentrirte Lauge befand.

Der so dargestellte Stickstoff konnte keinen Sauerstoff enthalten, da im mittleren Theile der Röhre das Kupfer blank blieb. Wasserstoff — sein Entstehen dem das Kupfer eventuell verunreinigenden Eisen oder Zink verdankend —, so auch gasförmige Kohlenwasserstoffe — durch Zersetzung organischen Staubes entstanden — sind auch ausgeschlossen, da sie durch glühendes Kupferoxyd vollständig oxydirt werden. Die gebildete Kohlensäure wird durch die Lauge absorbirt.

Uebrigens wurde die Reinheit des Stickstoffs auch gasometrisch controllirt. Zu einer Probe des Gases wurde im Bunsen'schen Eudiometer etwas Wasserstoff gemengt und das Gesammtvolum pünktlichst bestimmt. Nun wurde eine genügende Menge elektrolytisches Knallgas hinzugelassen und endlich das Gemenge zur Explosion gebracht. Es konnte nicht die geringste Contraction nach-

---

[1]) Erste Abhandlung diese Berichte XXIV, 89.

gewiesen werden, im Gegentheil war das Volum nur dann das ursprüngliche, wenn die aus dem Knallgase gebildete Wassermenge in Rechnung gebracht wurde. Es ergab sich auch dann keine Contraction, wenn ein Gemenge aus dem Stickstoff, etwas Sauerstoff und nicht zuviel Knallgas verpufft wurde. (Die durch Verbrennung des Knallgases entstehende Contraction wird natürlich nicht berücksichtigt.)

Die Messungen wurden mit ein und demselben Absorptiometer ausgeführt. Das Absorptiometer von $2^1/_2$ Liter Inhalt wurde zweimal von Neuem beschickt, ungeachtet dessen stimmen die von einander völlig unabhängigen Resultate auf das Beste, als Beweis der Pünktlichkeit der Messungen.

Das Gewicht des Wassers betrug in einem Falle 2083.79 g, im anderen 2070.93 g, der hinzugelassene Stickstoff 418.20 und 425.79 ccm. Im ersten Falle war das Absorptiometer ganz luftleer, im zweiten betrug der Druck der zurückgebliebenen Luft 0.38 mm, welcher Werth als Correction berücksichtigt wurde. Die Höhe der Wassersäule war in beiden Fällen nahezu 130 mm. Als Ausdehnungscoëfficient des Stickstoffs wurde 0.00367 benutzt.

Die Messungen führten zu folgenden Resultaten:

t	gel. Gas	Wasser-Volum	Druck	Absorpt.-Coëff.
0.09° C.	47.68 ccm	2084.05 ccm	743.06 mm	0.02340
0.12 »	47.71 »	2084.05 »	743.10 »	0.02342
0.10 »	47.71 »	2084.05 »	743.00 »	0.02342
0.07 »	46.93 »	2071.18 »	734.48 »	0.02345
0.05 »	46.94 »	2071.18 »	734.41 »	0.02345
0.07 »	46.98 »	2071.18 »	734.37 »	0.02347
10.02 »	39.81 »	2084.33 »	782.82 »	0.01854
9.97 »	39.66 »	2084.33 »	780.84 »	0.01852
10.00 »	39.94 »	2084.33 »	782.85 »	0.01860
10.00 »	34.95 »	2071.47 »	689.35 »	0.01860
10.05 »	34.89 »	2071.47 »	689.75 »	0.01856
20.04 »	34.99 »	2087.42 »	827.39 »	0.01540
20.02 »	34.99 »	2087.41 »	824.46 »	0.01545
19.99 »	34.92 »	2087.40 »	824.48 »	0.01542
19.93 »	34.27 »	2074.48 »	817.34 »	0.01536
20.05 »	34.50 »	2074.55 »	817.42 »	0.01546
20.05 »	34.45 »	2074.55 »	817.52 »	0.01544
20.00 »	34.43 »	2074.52 »	818.39 »	0.01541
20.00 »	34.45 »	2074.52 »	818.35 »	0.01542

t	gel. Gas	Wasser-Volum	Druck	Absorpt.-Coëff.
30.00° C.	32.30 ccm	2092.65 ccm	872.01 mm	0.01345
29.95 »	32.18 »	2092.61 »	871.82 »	0.01341
29.93 »	32.21 »	2092.59 »	872.06 »	0.01341
30.01 »	31.62 »	2079.74 »	861.78 »	0.01341
30.00 »	31.47 »	2079.73 »	862.04 »	0.01334
29.93 »	31.09 »	2079.69 »	849.33 »	0.01338
39.94 »	30.00 »	2099.78 »	919.95 »	0.01180
39.92 »	30.03 »	2099.76 »	919.78 »	0.01182
40.04 »	29.98 »	2099.88 »	917.98 »	0.01182
40.01 »	29.59 »	2086.89 »	909.17 »	0.01185
40.05 »	29.56 »	2086.92 »	909.34 »	0.01184
40.05 »	29.35 »	2086.92 »	904.42 »	0.01182
50.00 »	29.32 »	2108.69 »	974.51 »	0.01084
50.03 »	29.42 »	2108.72 »	974.26 »	0.01088
49.88 »	29.08 »	2108.57 »	974.35 »	0.01076
50.07 »	28.80 »	2095.75 »	959.51 »	0.01089
49.97 »	28.74 »	2095.66 »	959.08 »	0.01087
50.05 »	28.97 »	2095.73 »	958.96 »	0.01096
60.08 »	29.55 »	2119.14 »	1033.14 »	0.01026
60.05 »	29.58 »	2119.08 »	1032.96 »	0.01027
60.00 »	29.34 »	2119.03 »	1031.11 »	0.01021
60.01 »	28.67 »	2105.96 »	1015.96 »	0.01018
59.96 »	28.43 »	2105.91 »	1009.95 »	0.01016
70.05 »	29.28 »	2117.71 »	1075.33 »	0.00977
70.01 »	29.28 »	2117.66 »	1069.44 »	0.00983
69.90 »	28.76 »	2117.52 »	1065.96 »	0.00968
80.03 »	31.80 »	2143.99 »	1165.03 »	0.00968
80.07 »	31.10 »	2144.05 »	1167.44 »	0.00944
79.88 »	31.33 »	2143.79 »	1165.43 »	0.00953
79.95 »	31.04 »	2130.65 »	1141.03 »	0.00970
80.04 »	30.37 »	2130.78 »	1142.13 »	0.00949

Die Mittelwerthe sind folgende:

0.08° C.	0.023435
10.01 »	0.018564
20.01 »	0.015420

29.97° C.	. . .	0.013400
40.00 »	. . .	0.011825
50.00 »	. . .	0.01087
60.02 »	. . .	0.01022
69.99 »	. . .	0.00976
79.99 »	. . .	0.00957.

Aus diesen Werthen berechnete Interpolations-Formeln:
Gültig von

0—20° $\beta = 0.023481 - 0.0005799\,t + 0.00000885\,t^2$

10—30° $\beta = 0.018567 - 0.0003702\,(t-10) + 0.00000558\,(t-10)^2$

20—40° $\beta = 0.015423 - 0.0002257\,(t-20) + 0.00000229\,(t-20)^2$

30—50° $\beta = 0.013395 - 0.0001876\,(t-30) + 0.00000306\,(t-30)^2$

40—60° $\beta = 0.011825 - 0.0001108\,(t-40) + 0.00000153\,(t-40)^2$

50—70° $\beta = 0.01087 - 0.0000745\,(t-50) + 0.00000095\,(t-50)^2$

60—80° $\beta = 0.01022 - 0.0000595\,(t-60) + 0.00000135\,(t-60)^2$

Mit Benutzung dieser Interpolations-Formeln können die den dazwischen liegenden Graden entsprechenden Werthe berechnet werden, zu welchen wir zwischen 10° und 70° durch zwei verschiedene Formeln gelangen; dementsprechend werden diese Werthe von einander abweichend sein. In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerthe angegeben.

Ueber 80° wurden keine Messungen ausgeführt, da sie aus den schon erwähnten Gründen nicht mehr genügend genau ausfallen. Es schien daher vortheilhafter, die Werthe über 80° durch graphische Extrapolation zu bestimmen, was mit genügender Genauigkeit geschehen kann, umsomehr als der Absorptions-Coëfficient über 80° nur mehr langsam abnimmt.

In der Tabelle ist ausser dem Absorptions-Coëfficienten (β) auch die Löslichkeit (β') angegeben.

Die gefundenen Werthe, mit den Bunsen'schen[1]) verglichen, zeigen keine Uebereinstimmung; die Werthe Bunsen's sind bedeutend kleiner, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

t	nach Bunsen	nach meinen Versuchen
4.0° C.	0.01843	0.02348
6.2 »	0.01715	0.02023
12.6 »	0.01520	0.01761
17.7 »	0.01436	0.01602
23.7 »	0.01392	0.01458.

[1]) Bunsen, »Gas.-M.« II. Ausg. p. 209.

t	β	β'	t	β	β'	t	β	β'
0	0.02348	0.02334	34	0.01270	0.01204	68	0.00983	0.00707
1	2291	2276	35	1254	1185	69	980	692
2	2236	2220	36	1239	1167	70	976	676
3	2182	2166	37	1224	1149	71	973	661
4	2130	2113	38	1210	1131	72	970	645
5	2081	2063	39	1196	1114	73	968	630
6	2032	2013	40	1183	1097	74	965	614
7	1986	1966	41	1171	1082	75	963	597
8	1941	1920	42	1160	1067	76	961	581
9	1898	1877	43	1149	1052	77	960	564
10	1857	1834	44	1139	1037	78	959	546
11	1819	1795	45	1129	1023	79	958	528
12	1782	1758	46	1120	1009	80	957	510
13	1747	1722	47	1111	0995	81	956	491
14	1714	1687	48	1102	0982	82	956	472
15	1682	1654	49	1094	0968	83	955	452
16	1651	1622	50	1087	0955	84	955	432
17	1622	1591	51	1079	0942	85	954	410
18	1594	1562	52	1072	0929	86	954	388
19	1567	1534	53	1065	0916	87	953	366
20	1542	1507	54	1058	0902	88	953	343
21	1519	1482	55	1051	0889	89	952	318
22	1496	1457	56	1045	0876	90	952	294
23	1473	1433	57	1039	0862	91	951	268
24	1452	1410	58	1033	0849	92	951	242
25	1432	1387	59	1027	0835	93	950	215
26	1411	1365	60	1022	0822	94	950	187
27	1392	1344	61	1016	0808	95	949	158
28	1374	1323	62	1011	0794	96	949	128
29	1356	1303	63	1006	0780	97	949	098
30	1340	1284	64	1001	0765	98	948	066
31	1321	1263	65	0996	0751	99	948	034
32	1304	1243	66	0992	0736	100	947	000
33	1287	1224	67	0987	0722			

III. Sauerstoff in Wasser.

Die Absorptions-Coëfficienten des Sauerstoffs in Wasser zwischen 0^0 und 30^0 hatte ich auf chemischem Wege bestimmt[1]) dadurch, dass der Sauerstoffgehalt des mit Luft gesättigten Wassers titrirt und daraus, mit Hülfe des Henry-Dalton'schen Gesetzes, der Absorptions-Coëfficient berechnet wurde.

An der Richtigkeit der so gewonnenen Resultate können wir kaum zweifeln, seitdem Timofejew [2]) nach ganz anderer Methode zu denselben Resultaten gelangte. In Anbetracht dessen schien es unnöthig, bei niedrigen Temperaturen absorptiometrische Messungen auszuführen, umsomehr, da ich die durch Titriren erhaltenen Werthe für genauer halte, als die absorptiometrisch erreichbaren.

Dementsprechend wurden mit dem Absorptiometer Bestimmungen von 30—80^0 ausgeführt.

Der zu den Messungen verwendete Sauerstoff wurde durch Erhitzen reinen Kaliumchlorats gewonnen. Auf Anrathen des Prof. C. v. Than schmolz ich zum Kaliumchlorat zuvor ca. 1 pCt. Kaliumhydroxyd.

Der Sauerstoff wurde im Quecksilber-Gasometer, welcher auch etwas Lauge enthielt, aufgefangen. Die Reinheit des Sauerstoffs wurde auch gasometrisch, durch Verbrennen mit überschüssigem Wasserstoff, erwiesen.

Die Messungen wurden mit demselben Absorptiometer ausgeführt, welches beim Stickstoff verwendet wurde. Das im Absorptiometer enthaltene Wasser betrug 2098.55 g, der Sauerstoff 382.99 ccm. Der Druck der im Absorptiometer verbliebenen Luft war 0.29 mm. Die Höhe der Wassersäule war nahe 130 mm, α und $\alpha' = 0.00367$.

Die Messungen ergaben als Resultat:

t	gel. Gas	Wasser-Volum	Druck	Absorpt.-Coëff.
20.40° C.	61.51 ccm	2102.35 ccm	721.82 mm	0.03080
20.40 »	59.00 »	2102.35 »	692.14 »	0.03081
20.35 »	55.95 »	2102.34 »	654.97 »	0.03087
30.02 »	55.76 »	2107.49 »	769.85 »	0.02612
30.00 »	55.34 »	2107.47 »	768.28 »	0.02598
29.93 »	55.32 »	2107.47 »	762.39 »	0.02617
40.00 »	52.58 »	2114.71 »	818.19 »	0.02310
40.02 »	52.30 »	2114.73 »	816.02 »	0.02303
40.00 »	52.11 »	2114.71 »	812.38 »	0.02305

[1]) Winkler, diese Berichte XXII, 1764.

[2]) Timofejew, Zeitschr. f. phys. Chem. VI, 141.

t	gel. Gas	Wasser-Volum	Druck	Absorpt.-Coëff.
49.97° C.	50.68 ccm	2123.60 ccm	867.94 mm	0.02090
50.00 »	50.70 »	2123.63 »	867.99 »	0.02090
49.98 »	50.67 »	2123.61 »	868.02 »	0.02089
60.01 »	50.43 »	2134.05 »	921.58 »	0.01949
60.04 »	50.31 »	2134.08 »	918.59 »	0.01951
59.95 »	49.56 »	2133.99 »	910.07 »	0.01939
69.95 »	50.67 »	2145.83 »	979.88 »	0.01831
70.02 »	50.61 »	2145.92 »	980.19 »	0.01829
70.03 »	50.83 »	2145.93 »	979.54 »	0.01838
80.05 »	52.35 »	2159.21 »	1044.50 »	0.01764
79.86 »	51.90 »	2158.94 »	1045.20 »	0.01748
80.00 »	52.57 »	2159.14 »	1044.04 »	0.01772

Die Mittelwerthe sind folgende:

20.38° C. . . .	0.03083
29.98 » . . .	0.02609
40.01 » . . .	0.02306
49.98 » . . .	0.02090
60.00 » . . .	0.01946
70.00 » . . .	0.01833
79.97 » . . .	0.01761.

Die Interpolations-Formeln sind:

Gültig von

20—40° $\beta = 0.03102 - 0.000590\,(t-20) + 0.0000096\,(t-20)^2$

30—50° $\beta = 0.02608 - 0.000345\,(t-30) + 0.0000043\,(t-30)^2$

40—60° $\beta = 0.02306 - 0.000252\,(t-40) + 0.0000036\,(t-40)^2$

50—70° $\beta = 0.02090 - 0.0001595\,(t-50) + 0.00000155\,(t-50)^2$

60—80° $\beta = 0.01946 - 0.0001335\,(t-60) + 0.00000205\,(t-60)^2$

Auf titrimetrischem Wege kam ich zum Resultat, dass der Absorptions-Coëfficient des Sauerstoffs zwischen 0 und 30° durch folgende Formel gegeben ist:

$$\beta = 0.04890 - 0.0013413\,t + 0.0000283\,t^2 - 0.00000029534\,t^3.$$

Wenn wir nun mit dieser Formel und der ersten der obigen den Absorptions-Coëfficienten des Sauerstoffs bei 20° und 30° berechnen, so ist zwischen den erhaltenen Werthen kein nennenswerther Unterschied, woraus die Genauigkeit der Messungen ersichtlich ist:

Absorpt.-Coëff. bei 20° titrimetr. 0.03103, absorptiometr. 0.03102,
» » » 30° » 0.02616, » 0.02608.

t	β	β'	t	β	β'	t	β	β'
0	0.04890	0.04860	34	0.02471	0.02342	68	0.01853	0.01332
1	4759	4728	35	2440	2306	69	1843	1301
2	4633	4601	36	2410	2270	70	1833	1270
3	4512	4479	37	2382	2236	71	1824	1239
4	4397	4362	38	2355	2203	72	1815	1208
5	4286	4250	39	2330	2171	73	1807	1176
6	4181	4142	40	2306	2140	74	1799	1144
7	4080	4040	41	2280	2107	75	1792	1111
8	3983	3941	42	2256	2075	76	1785	1078
9	3891	3847	43	2232	2043	77	1778	1044
10	3802	3756	44	2209	2012	78	1772	1010
11	3718	3670	45	2187	1981	79	1766	0975
12	3637	3587	46	2166	1952	80	1761	0939
13	3560	3507	47	2145	1922	81	1756	0902
14	3486	3431	48	2126	1894	82	1752	0865
15	3415	3358	49	2108	1865	83	1748	0827
16	3347	3288	50	2090	1837	84	1743	0788
17	3283	3220	51	2073	1810	85	1739	0748
18	3220	3155	52	2057	1782	86	1736	0707
19	3161	3093	53	2041	1755	87	1732	0665
20	3102	3031	54	2026	1728	88	1729	0622
21	3044	2970	55	2012	1701	89	1726	0577
22	2988	2911	56	1998	1674	90	1723	0532
23	2934	2853	57	1984	1646	91	1720	0485
24	2881	2797	58	1971	1619	92	1717	0437
25	2831	2743	59	1958	1592	93	1715	0387
26	2783	2691	60	1946	1565	94	1712	0337
27	2736	2641	61	1933	1536	95	1710	0284
28	2691	2592	62	1921	1508	96	1708	0231
29	2649	2545	63	1909	1479	97	1706	0175
30	2608	2500	64	1897	1450	98	1704	0119
31	2572	2459	65	1885	1421	99	1702	0060
32	2537	2419	66	1874	1392	100	1700	0000
33	2503	2380	67	1863	1362			

In der vorstehenden Tabelle ist der Absorptions-Coëfficient (β) und die Löslichkeit (β') von $0-100^0$ angegeben. Die von $0-20^0$ mitgetheilten Zahlen sind aus den auf titrimetrischem, die von $20-80^0$ aus den auf absorptiometrischem Wege gewonnenen Daten mit obigen Formeln berechnet. Ueber 80^0 wurden die Absorptions-Coëfficienten durch graphische Extrapolation bestimmt und daraus die Löslichkeit berechnet.

In der folgenden Abhandlung wird über Löslichkeitsverhältnisse der Gase Stickoxyd und Kohlenoxyd berichtet werden.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. C. v. Than in Budapest.

---

586. M. Schmoeger: Ueber Zuckerbestimmung mittelst Ost'scher Kupferlösung[1].

(Eingegangen am 16. November.)

Statt der unter dem Namen Fehling'scher Lösung allgemei bekannten alkalischen weinsauren Kupferlösung hat bereits vor längere Zeit Soldaini[2]) eine Kupferlösung zur Zuckerbestimmung empfohlen die ausser Kupferoxyd nur Kaliumcarbonat enthält. Dieselbe hat sich jedoch anscheinend wenig bewährt. In neuerer Zeit hat Ost die Bereitungsweise der Soldaini'schen Lösung wesentlich modificirt und i ausführlichen Untersuchungen ihren Wirkungswerth gegen die einzelne Zuckerarten festgestellt[3]).

Von Professor Tollens aufmerksam gemacht auf die Publicatione Ost's habe ich eine eingehendere Untersuchung über den Gebrauchswerth der Ost'schen Lösungen — Ost empfiehlt zwei Lösungen, ein kupferreichere und eine kupferärmere — angestellt.

Ich beschreibe zunächst die Versuche mit der kupferreichere Lösung, die im Liter 23.5 g $CuSO_4 + 5H_2O$, 250 g K_2CO_3 un 100 g $KHCO_3$ enthält.

---

[1]) Eine ausführlichere Mittheilung ist veröffentlicht in der Zeitschrift d Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. Deutschen Reiches 1891, 785.

[2]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1877, 248.

[3]) Diese Berichte XXIII, 1035 und 3003; XXIV, 1634. Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. 1890, 637. Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzucke indusrie d. Deutschen Reiches 1890, 361.

I. Versuche mit Traubenzucker.

Der verwandte Traubenzucker war nach Soxhlet aus Rohrzucker dargestellt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt worden[1]. Der schliesslich bei 95° getrocknete Zucker war wasserfrei, sein specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ wurde in etwa 10 procentiger Lösung gleich 52.68° gefunden (nach Tollens 52.7°).

Ich habe sowohl hier als bei den später beschriebenen Versuchen mit Milchzucker und Invertzucker drei auseinander liegende Punkte der von Ost aufgestellten Tabelle über das Verhältniss von angewendetem Zucker und reducirtem Kupfer auf ihre Richtigkeit geprüft. Bei Ausführung der Bestimmungen wurde ganz nach Ost's Vorschrift verfahren.

Angewendeter Traubenzucker mg	Gefundenes Kupfer mg		Nach Ost musste Kupfer gefunden werden[2] mg
	285.5		
	286.4		
	285.5		
	285.0		
95.0	284.7	285.7	285.3
	285.4		
	287.3		
	286.0		
	213.5		
	214.0		
65.0	214.3	213.8	212.4
	213.3		
	213.3		
	214.3		
	101.2		
	101.4		
30.0	101.0	101.4	99.0
	101.2		
	102.0		

Die erhaltenen Zahlen stimmen also zunächst unter einander ganz befriedigend überein. Namentlich bei den beiden geringeren Zucker-

---

[1] Journ. f. prakt. Chemie 1880, 245. Näheres ist in meiner oben citirten ausführlicheren Abhandlung mitgetheilt.

[2] Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1890, 654.

mengen sind meine Zahlen ein wenig höher (2 mg) als die Ost'schen. Indess ist die Abweichung gering und lege ich ihr kaum eine Bedeutung bei.

II. Versuche mit Milchzucker.

Der verwendete Milchzucker war in ganz weissen, durchscheinenden Krystallen aus Giessmannsdorf i. Schl. bezogen worden und habe ich ihn noch einmal aus Wasser umkrystallisirt. Sein specifisches Drehungsvermögen wurde gefunden zu 52.39° (nach meinen früheren Untersuchungen 52.53°).

Angewendeter Milchzucker mg	Gefundenes Kupfer mg		Nach Ost musste Kupfer gefunden werden[1] mg
190.0	291.0	289.2	287.0
	288.6		
	288.5		
	288.5		
160.0	245.8	248.7	245.1
	250.5		
	250.7		
	248.3		
	248.0		
125.5	198.5	197.1	197.0
	198.2		
	194.8		
	197.3		
	196.7		

Die Zahlen stimmen sowohl unter einander als mit den Ost'schen nicht ganz befriedigend. Ost hält aber selbst seine Kupferlösung für nicht besonders geeignet zur Milchzuckerbestimmung, und dass sie zur Zuckerbestimmung in der Milch — dem einzigen in der Praxis wohl vorkommenden Falle — nicht die Fehling'sche Lösung ersetzen kann, werde ich weiter unten noch hervorheben.

III. Versuche mit Invertzucker.

Der Invertzucker wurde nach der auch von Ost angewendeten Methode von Soxhlet[2]) durch Kochen einer Rohrzuckerlösung mit verdünnter Salzsäure, hergestellt. Der verwandte Rohrzucker wurde erhalten durch einmaliges Umkrystallisiren einer sehr reinen, zu Polarisationszwecken besonders bezogenen Raffinade aus Alkohol. Für $[\alpha]_D$ wurde in 10procentiger Lösung gefunden: 66.40° (nach Tollens 66.6°).

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1890, 656.

[2]) Journal f. prakt. Chemie 1880, 228.

Angewendeter Invertzucker mg	Gefundenes Kupfer mg		Nach Ost musste Kupfer gefunden werden[1]) mg
95.0	291.0 291.0 288.7 289.7	290.1	289.7
65.0	218.8 220.0 220.0	219.6	217.3
30.0	104.0 104.2 104.0 102.2	103.6	101.7

Also auch hier sind meine Zahlen zumeist ein wenig höher als die Ost'schen, können aber als eine Bestätigung derselben gelten.

Ost sagt von seinen beim Invertzucker gefundenen Zahlen, dass dieselben noch volle Gültigkeit haben bei Gegenwart von 100 und mehr Rohrzucker auf 100 Invertzucker. Die folgenden Versuche bestätigen dies.

Angewendeter Invertzucker mg	Beigemischter Rohrzucker mg	Gefundenes Kupfer mg	Bei Abwesenheit von Rohrzucker hätte ich nach obigen Analysen Kupfer finden müssen mg
95.0	100	290.5 290.2	290.1
65.0	75	219.5	219.6
30.0	37.5	103.2	103.6
30.0	100	104.0 103.0	

50 ccm Ost'scher Lösung mit 25 ccm Rohrzuckerlösung = 0.1 g Rohrzucker 5 bis 10 Minuten lang gekocht, gaben keine Spur einer Abscheidung von rothem Kupferoxydul — während dies Fehling'sche Lösung bei 2 bis 4 Minuten langem Kochen that — wohl aber bildete sich an der Gefässwand über dem Flüssigkeitsspiegel ein brauner Beschlag von Kupferoxyd. Dieser Beschlag entsteht aber auch beim Kochen der Kupferlösung mit Wasser, und komme ich weiter unten noch einmal hierauf zu sprechen.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Invertzucker neben viel Rohrzucker empfiehlt Ost seine kupferärmere Lösung, die dieselben

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1890, 654.

Mengen Kaliumcarbonat, aber nur etwa den siebenten Theil Kupfervitriol (3.6 g aufs Liter) enthält, wie die andere Lösung. Die Bestimmung von Invertzucker bei Anwesenheit von Rohrzucker bis zur 1000fachen Menge und mehr ist ein Fall, der bekanntlich in der Zuckerindustrie häufig gegeben ist und also wesentliche, praktische Bedeutung hat.

Meine Versuche bestätigen durchaus, dass die kupferärmere Ost'sche Lösung für diesen Zweck sehr zu empfehlen ist; während (nach Ost's Angabe) die Bestimmung mittels Fehling'scher Lösung hier eine sehr unsichere wird.

Angewandter Invertzucker mg	Beigemischter Rohzucker g	Gefundenes Kupfer mg		Nach den Ost'schen Faktoren musste Kupfer gefunden werden[1]) mg
30.0	10	81.3 81.8 82.0	81.7	87.0
20.0	10	56.7 58.0	57.4	58.0
5.0	10	19.3 19.5	19.4	16.5
30.0	5	79.5 77.7	78.6	82.5
20.0	5	56.0 56.0	56.0	55.5
5.0	5	16.3 16.5	16.4	16.5

Für die ziemlich bedeutenden Differenzen, die hier theilweise meine Zahlen mit den Ost'schen zeigen, habe ich keine Erklärung. Die von mir benutzten Invertzuckerlösungen waren in mehreren Portionen dargestellt worden und meine obigen Zahlen für das reducirte Kupfer zeigen unter einander eine Uebereinstimmung, die Nichts zu wünschen übrig lässt[2]).

Dass Rohrzucker sehr wenig auf die kupferärmere Ost'sche Lösung einwirkt, geht aus folgendem, mit Ost's Angaben vollständig übereinstimmenden Versuch hervor. 100 ccm dieser Lösung werden mit 50 ccm Rohrzuckerlösung = 10 g Rohrzucker 5 Minuten lang gekocht. Weder nach beendigtem Kochen, noch nach dem Abkühlen

[1]) Diese Berichte XXIII, 1038.

[2]) Die Zahlen für reducirtes Kupfer in der vorliegenden Mittheilung sind — zur Verbrennung von ein wenig mit niedergerissener organischer Substanz — alle nach vorherigem Glühen im Luftstrom erhalten.

der Flüssigkeit ist irgend eine Abscheidung wahrzunehmen. Beim Abfiltriren färbt sich aber der Asbest schwach roth und es wurden 4 mg Kupfer gewogen.

100 ccm (kupferärmere) Ost'sche Lösung mit 50 ccm Wasser 5 Minuten gekocht gaben keine sichtbare Abscheidung und auch keine Gewichtszunahme des Filters.

IV. Einige Uebelstände bei der Ost'schen Lösung.

Wie ich gefunden habe, können kalkhaltige Zuckerlösungen mit der Ost'schen Kupferlösung nicht direct untersucht werden.

Versetzt man nämlich diese Lösung in der Kälte mit wenig Chlorcalciumlösung, so entsteht kein bleibender Niederschlag, beim Kochen scheidet sich aber kohlensaurer Kalk ab. Bei Anwesenheit von reducirendem Zucker mischt sich derselbe natürlich, ohne sichtbar zu werden, dem Kupferoxydul bei.

Die Zuckerlösung enthielt 95 mg Traubenzucker plus	Gewogenes Kupfer mg	Die reine Zuckerlösung hätte Kupfer geliefert mg
30 mg $CaCl_2$	305.7	
desgleichen	309.0	
10 mg $CaCl_2$	288.8	285.7.
desgleichen	287.0	
desgleichen	289.8	

Durch Auflösen des Kupfers in Salpetersäure, Ausfällen mit Oxalsäure aus der ammoniakalisch gemachten Lösung, Auflösen des noch ein wenig Kupfer haltenden Niederschlags in Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak und Oxalsäure lässt sich in dem Kupfer aus den kalkhaltigen Zuckerlösungen das Calcium immer bestimmt nachweisen. Aus dem Kupfer der reinen oder auf die gleich näher zu beschreibende Weise von Kalk befreiten Zuckerlösungen erhält man höchstens einige (wohl aus Kieselsäure bestehende) Flocken.

In den bei (versuchten) Zuckerbestimmungen im Milchserum erhaltenen Kupferabscheidungen habe ich das (aus dem Milchserum mitgefällte) Calcium auf die angegebene Weise quantitativ bestimmt und 3—5 mg Calciumoxyd gefunden. Phosphorsäure oder Schwefelsäure waren im Kupferniederschlag nicht nachzuweisen [1]).

Bei Fehling'scher Lösung geht, wie ich mich überzeugt habe, kein Calcium aus der Zuckerlösung in den Kupferniederschlag.

---

[1]) In Betreff eingehenderer Mittheilung dieser Versuche muss ich auf meine oben erwähnte ausführlichere Publication verweisen.

Man kann nun aber aus der Zuckerlösung das Calcium mit neutralem, oxalsaurem Kalium ausfällen und ohne Nachtheil die so erhaltene Zuckerlösung mittelst der Ost'schen Lösung untersuchen. Ein mässiger Ueberschuss von Oxalsäure beeinflusst die nachherige Kupferabscheidung nicht, wie ich durch besondere Versuche festgestellt habe[1]).

Z. B.: 200 ccm $^1/_2$ procentige Traubenzuckerlösung wurden mit 10 ccm Chlorcalciumlösung = 0.2 g $CaCl_2$ versetzt.

19.95 ccm dieser Mischung = 95.0 mg Traubenzucker wurden mit 5 ccm Wasser und 50 ccm Ost'scher Lösung (also der Ost'schen Vorschrift gemäss) wie gewöhnlich gekocht.

Erhalten: 292.0 mg Kupfer (die reine Zuckerlösung hätte 285.7 mg Kupfer liefern müssen).

100 ccm der kalkhaltigen Zuckerlösung wurden mit 100 ccm 5 procentiger, oxalsaurer Calciumlösung versetzt, nach einigem Stehen der abgeschiedene, oxalsaure Kalk abfiltrirt und 21.95 ccm des Filtrats = 95.0 mg Traubenzucker nach Vorschrift mit Ost'scher Lösung gekocht.

Erhalten: a) 284.3 mg Kupfer.
b) 285.0 mg Kupfer.

Verlangt werden 285.7 mg Kupfer, also Uebereinstimmung.

Das Abfiltriren des oxalsauren Kalkes ging immer sehr gut von Statten. Das Auswaschen desselben umgeht man dadurch, dass man nur aliquote Theile des Filtrats verwendet. —

Ein fernerer Nachtheil der Ost'schen Kupferlösung ist, dass sie beim Kochen mit einem grösseren Volum Wasser oder auch Zuckerlösung, wie dies bei sehr verdünnten Zuckerlösungen, z. B. bei dem nach Soxhlet hergestellten Milchserum[2]), nöthig oder doch wünschenswerth ist, Kupferoxyd abscheidet. Bei Gegenwart von reducirendem Zucker mischen sich eventuell Flitter von schwarzem Kupferoxyd dem rothen Kupferoxydul bei.

Kocht man 50 ccm der kupferreicheren Ost'schen Lösung mit 100 oder auch nur mit 50 ccm Wasser, so scheiden sich grössere oder kleinere Mengen schwarzen Kupferoxydes ab. Ja, wenn man bei dem von Ost vorgeschriebenen Verhältniss bleibend 50 ccm Kupferlösung mit 25 ccm Wasser 10 Minuten lang kocht, so bildet sich an der Glaswand in der Nähe des Flüssigkeitsspiegels ein schwarzbrauner

---

[1]) Inbetreff eingehenderer Mittheilung dieser Versuche muss ich auf meine oben erwähnte ausführlichere Publication verweisen.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 1880, 267. — Ost schreibt vor: 50 ccm Kupferlösung + 25 ccm Zuckerlösung. Für Zuckerbestimmung in der Milch kann also die Ost'sche Lösung schon aus diesem Grunde nicht gut angewendet werden.

Beschlag, der so dick ist, dass man ihn abblättern kann, resp. dass er von selbst abblättert. Selbst bei den oben angeführten Analysen mit geringeren Zuckermengen (in, wie von Ost vorgeschrieben, 25 ccm Lösung) wurde meist ein, allerdings nur schwacher, brauner Beschlag an der Gefässwand erhalten, der nicht mit auf das Filter gewischt wurde und das Resultat anscheinend nicht beeinflusst. Sein Gewicht betrug zufolge einiger Versuche etwa 1 mg, jedenfalls nicht über 2 mg.

Die kupferärmere Ost'sche Lösung zeigt die eben beschriebene unangenehme Eigenschaft durchaus nicht, sie verträgt das Kochen mit Wasser vollständig, enthält aber unter Umständen eben wieder zu wenig Kupfer.

50 ccm dieser Kupferlösung + 25 ccm Wasser und 50 ccm Kupferlösung + 100 ccm Wasser gaben auch bei 10 Minuten langem Kochen nicht die Spur irgend einer Ausscheidung. In der Kälte verträgt sie unbeschränktes Verdünnen, was bei der kupferreicheren Lösung nicht der Fall ist.

Aus calciumhaltigen Zuckerlösungen fällt aber natürlich auch diese Lösung beim Kochen kohlensauren Kalk.

Das hier über Abscheidung von Kupferoxyd Mitgetheilte stimmt nicht ganz mit den Ost'schen Angaben überein.[1])

V. Ueber die Haltbarkeit der Ost'schen Lösung.

Die Abscheidung von Kupferoxyd, sowie die weiter oben beschriebene von kohlensaurem Calcium könnte man dadurch erklären, dass die Ost'sche Lösung bei 10 Minuten langem Kochen wahrscheinlich wesentliche Mengen Kohlensäure verliert. Wäre dies der Fall, so müsste man befürchten, dass ein stärkeres oder schwächeres Kochen und dergl. den Verlust an Kohlensäure und dadurch auch wahrscheinlich die Abscheidung des Kupferoxyduls beeinflusst. Die Ost'sche Lösung verliert jedoch, wie ich mich durch nachstehende Versuche überzeugte, keine oder nur ganz unbedeutende Mengen Kohlensäure.

Zur Feststellung des ursprünglichen Gehaltes an Kohlensäure wurde eine gewogene Menge Kupferlösung mit Phosphorsäure gekocht und die ausgetriebene und getrocknete Kohlensäure im Kaliapparat aufgefangen.

Es wurden so gefunden 9.87 pCt. Kohlensäure.

50 ccm Ost'sche Lösung wurden nun 10 Minuten lang mit 25 ccm Wasser gekocht.

Die gekochte Lösung (auf das ursprüngliche Gewicht berechnet) enthielt noch 9.79 pCt. Kohlensäure.

---

[1]) Zeitschr. des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches 1890, 366.

Ferner:

50 ccm Ost'sche Lösung wurde mit 110 ccm Wasser 10 Minuten lang gekocht.

Die so behandelte Lösung enthielt (auf das ursprüngliche Gewicht berechnet) 9.72 pCt. Kohlensäure.

Die Ost'sche Lösung enthielt also ursprünglich: 9.87 pCt. CO_2
nach dem Kochen mit 25 ccm Wasser . . . : 9.79 » »
nach dem Kochen mit 100 ccm Wasser . . : 9.72 » »
nach ihrer Zusammensetzung (specifisches Gewicht
gleich 1.264) berechnen sich . . . . . . : 9.77 « »

Ueber die Haltbarkeit der Ost'schen Lösung beim Aufbewahren habe ich Folgendes mitzutheilen.[1])

Ich habe wiederholt 50 bis 100 ccm kupferreiche Lösung in mit Korkstopfen verschlossenen Kochfläschchen (auch versiegelt) hingestellt. Nach einigen Monaten (zuweilen auch schon nach einigen Wochen) setzte sich immer ein nicht unbedeutender bläulicher Bodensatz, meist als Kruste an der Glaswand, ab. Ich hielt zunächst denselben für sich ausscheidendes, basisch kohlensaures Kupferoxyd. Der gut abgewaschene Niederschlag entwickelt mit Salzsäure übergossen jedoch kein oder sehr wenig Gas und ist ein Kupfersilicat. Ich konnte Kupferoxyd und bedeutende Mengen Kieselsäure mit Bestimmtheit nachweisen und abscheiden. Vielleicht ist auch Kalium vorhanden.

Die Kieselsäure stammt offenbar aus dem Glase; meine Hauptaufbewahrungsflasche aus gewöhnlichem, grünlichem Glase, zeigte sich stark angegriffen.

Im hiesigen Laboratorium steht eine Flasche mit mehrere Jahre alter Soldaini'scher Kupferlösung. Die Wände der Flasche sind mit einer ziemlich starken, blaugrünen Kruste überzogen. Dieselbe braust mit Säure ein wenig und enthält ebenfalls bedeutende Mengen Kieselsäure (und Kupfer).

---

1) Da die Ost'sche Lösung beim Kochen so schwer Kohlensäure verliert, so sollte man glauben, dass dies beim Aufbewahren auch der Fall ist. Um dies zu entscheiden stellte ich zweimal 50 ccm Ost'scher Lösung in 2—3 cm hoher Schicht in Bechergläsern nur mit Filtrirpapier bedeckt, 17 Tage lang an die Luft. Die Lösung wurde zuweilen umgeschwenkt nnd das verdunstete Wasser nach Augenmaass einigemal ersetzt. Am Schlusse des Versuches war die Lösung noch klar. Das Gewicht wurde zu Anfang und zu Ende festgestellt und Kohlensäurebestimmungen ausgeführt..

Die Lösung enthielt zu Anfang 9.79 pCt. Kohlensäure, nach 17 Tagen (auf das ursprüngliche Gewicht der Lösung berechnet) in dem einen Becherglase 9.43 pCt., in dem zweiten 9.49 pCt. Es waren also etwa 0.3 pCt. Kohlensäure verloren gegangen. (Im Ganzen könnte die Lösung 1.74 pCt. abgeben.)

Die Bedingungen für Abgabe der Kohlensäure waren hier aber so günstig, wie sie bei normalem Aufbewahren natürlich nicht sind.

Die Ost'sche Lösung wird also hiernach bei längerem Stehen etwas kupferärmer, was namentlich für Titrationszwecke — auf die sich meine Untersuchung nicht erstreckt; Ost selbst meint[1]), dass hierfür, wegen der kürzeren Kochdauer, die Fehling'sche Lösung wohl den Vorzug verdient — in Betracht kommt.

Ob man durch Benutzung eines besseren Flaschenmaterials diesem Uebelstande abhelfen kann, muss ich dahingestellt lassen.

Bei der kupferärmeren Lösung habe ich auch bei mehrmonatlichem Stehen keine Abscheidung beobachtet[2]).

Zuweilen schieden sich aus der Ost'schen Lösung bald nach ihrer Bereitung einige weisse Krystalle ab, die sich als schwefelsaures Kalium erwiesen, und also ohne Belang sind.

Schlussbemerkung.

Ost hebt als Vorzüge seiner Lösung gegenüber der Fehling'schen Lösung hervor[3]): 1. dass sie unbegrenzt haltbar ist; 2. dass sie Rohrzucker weniger angreift; 3. dass die Kochdauer von geringerem Einfluss ist; 4. dass die durch die Gewichtseinheit Zucker reducirte Kupfermenge $1^1/_2$—2 mal grösser ist; 5. dass der Wirkungs-

---

[1]) Fresenius, Zeitschrift für anal. Chemie 1890, 690.

[2]) Dass die alkalische Kupferlösung (die Fehling'sche wird es wohl auch thun) Glas stark angreift, geht auch daraus hervor, dass mein beim Kochen benutztes Becherkölbchen bei je einmaliger Benutzung etwa 1 cg an Gewicht verlor.

Prof. Ost, dem ich auf seinen Wunsch nach Abschluss der vorliegenden Arbeit das Resultat derselben in Kürze mittheilte, schrieb mir: »Damit, dass die Kupfercarbonatlösung nicht haltbar sein soll, bin ich nicht einverstanden. Dieser Punkt schien mir von Anfang an als der wichtigste; und ich bin meiner Sache ganz sicher, dass die Lösungen auf mehr als $^1/_2$ Jahr vollkommen klar bleiben, wenn die angewendeten Stoffe rein, die Aufbewahrungsgläser gut und ganz damit gefüllt waren. Ich habe wiederholt Lösungen, aus Calciumcarbonat »e tartaro«, chlor- und schwefelsäurefreiem, bereitet und in grossen grünlichen Flaschen aufbewahrt, die nach $^1/_2$ Jahr vollkommen klar geblieben waren. Im Augenblick (Ende August d. J.) stehen 4 grosse 6 Literflaschen, 2 grünliche und 2 weisse mit der concentrirten Kupfercarbonatlösung seit dem 3./6. d. J. in meinem Schrank noch vollkommen klar, während eine angebrochene weisse Flasche seit 2 Monaten ebenfalls klar geblieben, eine zweite nur zu $^1/_3$ gefüllte dagegen etwas trübe geworden ist.«

In directem Widerspruch scheinen mir diese Angaben mit den meinigen nicht zu stehen. Bei 6 Liter Lösung wird es eben länger dauern, bis soviel Kieselsäure gelöst ist, dass sich Kupfersilicat ausscheidet. Meine zur Bereitung der Kupferlösung verwendeten Reagentien waren von der von Ost in seinen Publicationen vorgeschriebenen Beschaffenheit.

[3]) Fresenius, Zeitschr. für anal. Chem. 1890, 638.

werth gegen die einzelnen Zuckerarten grössere Unterschiede aufweist; 6. dass auch im Uebrigen das Arbeiten mit dieser Lösung angenehm ist.

Meine oben mitgetheilten Erfahrungen widersprechen — abgesehen vielleicht von Punkt 1 — diesen Angaben nicht. Die Lösung besitzt aber auch Schattenseiten — Ausfällen von kohlensaurem Kalk, Möglichkeit der Abscheidung von Kupferoxyd — die nicht übersehen werden dürfen.

Zweifellos der Fehling'schen Lösung überlegen erscheint mir die kupferärmere Lösung für die wichtige Bestimmung von Invertzucker als Verunreinigung des Rohrzuckers.

Göttingen, agriculturchem. Universitätslaboratorium.

---

587. Alfred Delisle: Ueber die Umwandlung ungesättigter zweibasischer Säuren in ihre Stereoisomeren durch Natronlauge.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 17. November.)

Vor Kurzem hat Skraup [1]) ausdrücklich darauf hingewiesen, dass Maleïnsäure bei nicht allzulangem Erwärmen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge auf 100° so gut wie nicht verändert wird. Aus eigener Erfahrung kann ich diese Angabe nur bestätigen und hinzufügen, dass selbst beim Erhitzen mit 30procentiger Natronlauge eine Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure bei 100° nicht stattfindet. Wird indessen die Versuchstemperatur um wenige Grade, auf etwa 106°, gesteigert, so lässt sich ein langsamer Uebergang der Maleïnsäure in Fumarsäure nachweisen, wobei es unentschieden bleiben muss, ob die letztere direct aus Maleïnsäure oder aus primär gebildeter Aepfelsäure entstanden ist, da auch diese Säure unter den gleichen Versuchsbedingungen allmählich in Fumarsäure übergeht.

Wesentlich anders als Maleïnsäure verhält sich die Citraconsäure gegen Alkalien. Es ist mir nämlich gelungen, dieselbe durch Natronlauge schon bei der Siedetemperatur des Wassers verhältnissmässig rasch, wenn auch unvollständig, in Mesaconsäure überzuführen. Neben Mesaconsäure entstehen stets kleine Mengen von Itaconsäure, während das Auftreten einer Oxysäure in keinem der zahlreich beobachteten

---

[1]) Monatshefte für Chemie Bd. XII, 107.

Fälle constatirt werden konnte. Von den vielen Versuchen, durch welche ich den Einfluss der Concentration der Lösungen, der Zeitdauer des Erhitzens, der Temperatur, sowie des Verhältnisses $\frac{x . NaOH}{C_5H_4O_4Na_2}$ auf die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure quantitativ zu ermitteln gesucht habe, möge beispielsweise nur der folgende hier Erwähnung finden: 6.5 g Citraconsäure wurden in 100 ccm 28procentiger Natronlauge gelöst und während 6 Stunden in siedendem Wasserbade erhitzt; es resultirten dabei neben unveränderter Citraconsäure 3.7 g Mesaconsäure und 1.2 g Itaconsäure. Niemals konnten mehr wie ca. 60 pCt. der Citraconsäure in Mesaconsäure umgewandelt erhalten werden. Die Erklärung hierfür fand ich in der Thatsache, dass die Mesaconsäure ihrerseits durch Natronlauge theilweise in Citraconsäure zurückverwandelt wird. Beim Erhitzen von 6.5 g Mesaconsäure mit Natronlauge unter denselben Bedingungen wie bei dem eben angeführten Versuch mit Citraconsäure wurden neben 3.7 g unveränderter Mesaconsäure 1.8 g Citraconsäure und 1.0 g Itaconsäure erhalten.

Bei der Ausdehnung meiner Versuche auf Pyrocinchonsäure und Diphenylmaleïnsäure habe ich gefunden, dass nur die letztere der beiden Säuren durch concentrirte Natronlauge verändert wird; es entsteht dabei indessen nicht Diphenylfumarsäure, sondern eine weit über 250° schmelzende Verbindung von anscheinend der gleichen empirischen Zusammensetzung wie das Anhydrid der Diphenylmaleïnsäure selbst.

Der auffallende Unterschied in dem Verhalten der Maleïnsäure und der Citraconsäure (bezw. Mesaconsäure) gegen Alkalien wird meiner Meinung nach nur durch die Annahme verständlich, dass die maleïnoïde und fumaroïde Configuration der Anhydroäpfelsäure durch den Uebergang in die entsprechenden monomethylsubstituirten Verbindungen Citraconsäure und Mesaconsäure an Stabilität wesentlich eingebüsst haben. Dann aber spricht alle Wahrscheinlichkeit dafür, dass mit dem Ersatz der beiden in der Maleïnsäure an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch die Methylgruppe die beiden räumlichen Configurationen als besondere Existenzen verschwinden, d. h. in Folge der hervorgerufenen innermolecularen Beweglichkeit in ein einziges chemisches Individuum übergehen werden. Dem pyrocinchonsauren Natrium würden demnach die beiden Configurationen:

$$\begin{array}{c} CH_3 . C . COONa \\ \| \\ CH_3 . C . COONa \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3 . C . COONa \\ \| \\ COONa . C . CH_3 \end{array}$$

zukommen und damit die Bildung von zwei verschiedenen, durch Reduction daraus entstandenen Dimethylbernsteinsäuren ihre einfachste Erklärung finden.

Für die interessanten Untersuchungen von Ad. v. Baeyer und R. Fittig ist jedenfalls die Thatsache von nicht geringer Bedeutung, dass, wie ich an dem Beispiele der Citraconsäure nachgewiesen habe, auch Alkalien die Umlagerung von stereoisomeren Verbindungen in einander bewirken können.

Im Uebrigen verweise ich auf eine demnächst an anderer Stelle erscheinende, ausführliche Abhandlung über den vorliegenden Gegenstand.

Karlsruhe, den 15. November 1891.

---

588. Emil Fischer: Ueber ein neues Isomeres der Galactonsäure und der Schleimsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. November; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Aehnlich den einbasischen Säuren der Mannitreihe wird auch die Galactonsäure durch Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin theilweise in eine stereoisomere Verbindung verwandelt, welche Talonsäure genannt werden mag und welche zur Galactonsäure im selben Verhältniss steht, wie die Glucon- zur Mannonsäure. Bei der Reduction wird die Talonsäure in den zugehörigen Zucker, die Talose, übergeführt und bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie eine neue zweibasische Säure, die Taloschleimsäure. Letztere unterscheidet sich von der Schleimsäure nicht allein durch die grosse Löslichkeit in Wasser, sondern insbesondere durch ihre optische Activität. Durch Erhitzen mit Pyridin wird sie theilweise in jene umgewandelt.

Mit der Taloschleimsäure steigt die Zahl der bekannten stereoisomeren zweibasischen Säuren der Zuckergruppe auf acht, während die Theorie deren nur zehn voraussehen lässt. Die beiden letzten wird man unzweifelhaft in den noch fehlenden optischen Antipoden der Taloschleimsäure und Isozuckersäure finden.

Talonsäure.

Die Verwandlung der Galactonsäure in die isomere Verbindung gelingt sowohl mit Chinolin wie mit Pyridin bei einer Temperatur von 140—150°. Die Anwendung der letzteren Base ist wegen der grösseren Ausbeute mehr zu empfehlen, obwohl die Operation im geschlossenen Gefäss ausgeführt werden muss. Für die nachfolgenden

Versuche diente Galactonsäure, welche aus dem reinen Cadmiumsalz durch Schwefelwasserstoff dargestellt und bis zum 50procentigen Syrup eingedampft war.

250 g des Syrups (entsprechend 125 g Galactonsäure) werden mit 125 g Pyridin und einem Liter Wasser im Papin'schen Topf aus Kupfer zwei Stunden auf 150° erhitzt und die braune, von einem geringen Niederschlag filtrirte Flüssigkeit nach Zusatz von 125 g reinem krystallisirtem Barythydrat gekocht, bis das Pyridin verschwunden ist. Man fällt jetzt den Baryt in der Wärme genau mit Schwefelsäure, behandelt mit reiner Thierkohle, kocht dann die filtrirte gelbe Lösung zuerst mit Cadmiumcarbonat, zum Schluss mit Cadmiumhydroxyd, bis sie neutral reagirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten der grössere Theil der unveränderten Galactonsäure als schwerlösliches Cadmiumsalz aus. Um die Abscheidung des letzteren zu vervollständigen, wird das Filtrat concentrirt; nach Entfernung des in der Kälte krystallisirten Salzes ist es in der Regel nöthig, das inzwischen wieder sauer gewordene Filtrat nochmals mit Cadmiumhydroxyd zu kochen und zur möglichst vollständigen Abscheidung des galactonsauren Cadmiums 24 Stunden stehen zu lassen. Aus der Mutterlauge wird nach dem Verdünnen mit Wasser das Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffs mit Bleicarbonat gekocht; versetzt man nun die heisse Flüssigkeit mit einer Lösung von reinem basisch essigsaurem Blei, so wird die Talonsäure als basisches Bleisalz gefällt. Das letztere bildet einen fast farblosen pulverigen Niederschlag, welcher leicht filtrirt und ausgewaschen werden kann. Derselbe wird schliesslich in warmem Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat hinterlässt beim Eindampfen einen schwach gefärbten Syrup, welcher die Talonsäure aber immer noch gemischt mit etwas Galactonsäure enthält.

Die Ausbeute an diesem Product beträgt etwa 14 pCt. der angewandten Galactonsäure. Zur völligen Reinigung der Talonsäure dient das Brucinsalz. Um dasselbe zu gewinnen, kocht man die verdünnte wässerige Lösung der Säure mit etwas mehr als der berechneten Menge Brucin 15 Minuten und verdampft zum Syrup. Letzterer beginnt in der Kälte bald zu krystallisiren. Zur Entfernung des noch vorhandenen Wassers wird die Krystallmasse schliesslich mit absolutem Alkohol angerieben, filtrirt und dann in heissem Methylalkohol gelöst; aus dem Filtrat fällt das talonsaure Brucin beim Erkalten in glänzenden, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten feinen Krystallen aus. Dieselben schmelzen nicht ganz scharf zwischen 130—133° und sind in Wasser leicht löslich. Die Ausbeute an diesem reinen Salz betrug 23 pCt. der angewandten Galactonsäure; das entspricht 7 pCt. reiner Talonsäure.

Um aus dem Brucinsalz die Säure zu regeneriren, wird dasselbe in Wasser gelöst und durch einen Ueberschuss von reinem Barymhydroxyd zersetzt. Die gefällte Base wird nach dem Erkalten filtrirt, die Mutterlauge verdampft und die zurückbleibende Baryumverbindung mit absolutem Alkohol ausgekocht. Diese Operation hat den Zweck, das noch vorhandene Brucin zu entfernen. Schliesslich wird der Rückstand wieder in Wasser gelöst und der Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt. Der Filtrat hinterlässt beim Verdampfen einen Syrup, welcher ein Gemisch von Talonsäure und ihrem Lacton ist. Dieses Präparat dreht das polarisirte Licht stark nach links; es ist in heissem Alkohol leicht löslich.

Die Salze der Talonsäure mit Calcium, Strontium, Baryum, Zink sind sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich und bleiben beim Verdunsten ihrer Lösungen als gummiartige Masse zurück.

Cadmiumsalz. Im unreinen Zustande krystallisirt dasselbe sehr schwer; wird es dagegen aus der reinen Säure durch Kochen mit Cadmiumhydroxyd dargestellt, so bleibt es beim Verdunsten der Lösung sofort als farblose, vollständig krystallisirte Masse zurück. Zum Unterschied von dem galactonsauren Salz ist es selbst in kaltem Wasser recht leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Alkohol zunächst als Syrup gefällt, welcher sich aber bald in ein Haufwerk von äusserst feinen, nadelförmigen Krystallen verwandelt. Ein Präparat, welches in dieser Weise dargestellt und bei 105° getrocknet war, scheint nach der Cadmiumbestimmung die Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$ zu besitzen.

0.2849 g gaben 0.1142 g Cadmiumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Cd	21.3	21.5 pCt.

Leider ist die directe Bestimmung des Krystallwassers nicht möglich; denn das Salz verliert zwar bei 130° an Gewicht, färbt sich aber gleichzeitig schon gelb.

Talonsäurephenylhydrazid. Auch diese Verbindung ist vom entsprechenden Derivat der Galactonsäure durch die viel grössere Löslichkeit in Wasser unterschieden; in Folge dessen muss man bei ihrer Bereitung concentrirte Lösungen verwenden.

1 Theil der syrupförmigen Talonsäure, 1 Theil Phenylhydrazin und 2 Theile Wasser werden $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Hydrazid allmählich krystallinisch ab. Dasselbe wird auf der Saugpumpe filtrirt, mit Aceton gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten fällt es daraus ziemlich rasch in kleinen farblosen, meist büschelförmig vereinigten Prismen, welche für die Analyse bei 105° getrocknet wurden.

0.2175 g gaben 0.1222 g Wasser und 0.3992 g Kohlensäure.

Ber. für $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$		Gefunden
H	6.29	6.25 pCt.
C	50.35	50.06 »

Das Hydrazid schmilzt nicht ganz constant gegen 155° unter schwacher Gasentwicklung. Wegen der grossen Löslichkeit in Wasser ist die Verbindung für die Abscheidung der Talonsäure nicht geeignet.

Reduction der Talonsäure. Der Syrup, welcher beim Eindampfen der wässerigen Lösung von Talonsäure zurückbleibt, enthält neben der freien Säure in reichlicher Menge ihr Lacton. In Folge dessen kann man dieses Product direct reduciren und erhält so die Talose. Die Reduction, die Isolirung des Zuckers wurde in der früher öfters beschriebenen Weise ausgeführt.

Die Talose bildet einen farblosen Syrup. Ihr Phenylhydrazon ist in Wasser sehr leicht löslich, wodurch sie sich von der Galactose unterscheidet.

Beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht ein Osazon, welches von dem Galactosazon nicht zu unterscheiden ist. Dieses Resultat kann nicht überraschen; denn nach der Bereitungsweise steht die Talose zur Galactose im gleichen Verhältniss wie die Mannose zur Glucose und diese beiden Zucker liefern bekanntlich auch das gleiche Osazon.

Verwandlung der Talonsäure in Galactonsäure. Dieselbe vollzieht sich unter den gleichen Bedingungen, wie der umgekehrte Vorgang und liefert bezüglich der Ausbeute viel bessere Resultate.

1 g der sorgfältig gereinigten syrupförmigen Talonsäure wurde mit 5 g Wasser und 1 g Pyridin zwei Stunden auf 150° erhitzt und die Flüssigkeit dann gerade so behandelt, wie es zuvor bei der Bereitung der Talonsäure angegeben ist. Die Ausbeute an galactonsaurem Cadmium betrug 0.5 g, so dass man annehmen kann, dass wenigstens 50 pCt. der Talonsäure in die stereoisomere Verbindung übergehen.

Taloschleimsäure.

Während Galactonsäure oder Galactose beim Abdampfen mit verdünnter Salpetersäure eine grosse Menge von krystallisirter Schleimsäure hinterlassen, liefert die reine Talonsäure unter denselben Bedingungen einen schwachgelben Syrup, welcher in Wasser sowie in Alkohol und Aceton leicht löslich ist. Derselbe enthält die Taloschleimsäure. Für die Bereitung der letzteren kann man auch unreine Talonsäure benutzen, da die gleichzeitig entstehende Schleimsäure sich wegen ihrer geringen Löslichkeit verhältnissmässig leicht entfernen lässt.

200 g Galactonsäure wurden in der früher beschriebenen Weise mit Pyridin umgelagert und die unveränderte Galactonsäure durch das Cadmiumsalz grösstentheils entfernt. So resultirten 45 g eines hellbraunen Syrups, welcher ein Gemenge von Talonsäure und wenig Galactonsäure ist. Je 10 g von diesem Product wurden mit 50 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.15 in einer Platinschale auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren möglichst rasch zum Syrup verdampft, dann mit etwas Wasser verdünnt und in der gleichen Weise verdampft, um die Salpetersäure möglichst zu entfernen. Der Rückstand hinterlässt beim Verdünnen mit wenig kaltem Wasser etwas Schleimsäure. Das Filtrat wird mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, mit reinem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction gekocht und schliesslich in der Wärme mit wenig Thierkohle behandelt. Aus der heiss filtrirten, hellgelben Flüssigkeit scheidet sich nach dem Erkalten das Kalksalz als wenig gefärbtes Krystallpulver ab: die Mutterlauge liefert nach dem Einengen im Vacuum eine zweite, aber viel geringere Krystallisation.

Zur Bereitung der freien Säure wird das fein gepulverte Salz in eine heisse Lösung von wenig überschüssiger Oxalsäure allmählich eingetragen. Umgekehrt zu verfahren ist nicht rathsam, weil das Salz beim Erhitzen mit Wasser schmilzt und dann schwer von der Oxalsäure zerlegt wird. Nachdem die überschüssige Oxalsäure mit Kalkmilch quantitativ entfernt war, wurde die Lösung der Taloschleimsäure zum Syrup verdampft; der letztere scheidet nach einigem Stehen etwas Schleimsäure ab und wird zur Entfernung derselben mit kaltem, reinem Aceton aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Acetons wurde die schon ziemlich reine Säure in der dreissigfachen Menge Wasser gelöst und abermals durch Kochen mit Calciumcarbonat in das Kalksalz verwandelt; dasselbe schied sich nun beim Erkalten der Lösung als farbloses, krystallinisches Pulver ab, welches aus mikroskopisch kleinen, kugelförmigen Massen von wenig charakteristischer Form besteht.

Wird dieses reine Salz wieder in der früher beschriebenen Weise durch Oxalsäure zerlegt und der Ueberschuss der letzteren durch Kalkmilch entfernt, so hinterlässt die Lösung beim Verdampfen die Taloschleimsäure als farblosen Syrup, welcher nach zwölfstündigem Stehen zu einem Krystallkuchen erstarrt. Zur Entfernung der Mutterlauge, welche, wie es scheint, ein Lacton der Säure enthält, wird die Masse mit reinem, kaltem Aceton verrieben. ausgelaugt und filtrirt.

Für die Analyse wurde dieses Präparat durch längeres Kochen mit viel reinem Aceton gelöst. Aus der durch Abdampfen concentrirten Flüssigkeit schied sich die Säure in mikroskopisch feinen, farblosen, viereckigen Blättchen ab, welche bei 105° getrocknet folgende Zahlen geben:

0.1255 g gaben 0.1554 g Kohlensäure und 0.0605 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{10}O_8$	Gefunden
C	34.3	33.8 pCt.
H	4.8	5.3 »

Die Säure schmilzt nicht ganz constant gegen 158° unter lebhafter Gasentwicklung.

Sie ist selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich, desgleichen in warmem absolutem Alkohol. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung wird sie theilweise esterificirt, so dass sie aus diesem Lösungsmittel nicht umkrystallisirt werden kann. In reinem warmem Aceton ist die krystallisirte Säure recht schwer löslich, während das rohe syrupförmige Product davon leicht aufgenommen wird; in Aether, Chloroform und Benzol ist sie nahezu unlöslich; sie reducirt die Fehling'sche Lösung auch beim Kochen gar nicht; das polarisirte Licht dreht sie nach rechts.

Eine frischbereitete wässerige Lösung von 3.84 pCt. Gehalt und dem specifischen Gewicht 1.0172 drehte bei 20° im 1 dcm-Rohr im Mittel von mehreren Ablesungen 1.15° nach rechts; daraus berechnet sich die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = + 29.4$. Diese Zahl ist aber nicht ganz genau, da für den Versuch leider nur eine sehr kleine Menge der reinen Substanz angewandt werden konnte. Beim Kochen der Lösung verringert sich wegen Lactonbildung das Drehungsvermögen, wie später bei der Beschreibung des Calciumsalzes noch ausführlicher gezeigt wird.

Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Bleiacetat und überschüssigem Barytwasser weisse Niederschläge der betreffenden Salze. Ferner liefert ihre durch Ammoniak neutralisirte Lösung mit Silbernitrat und Cadmiumsulfat weisse Niederschläge, wird dagegen durch Kupfersulfat nicht gefällt. Das unlösliche Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Silber.

Das saure Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten als farbloser Syrup.

Analysirt wurde nur das Kalksalz, dessen Bereitung oben beschrieben ist. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet enthält es noch etwas Wasser, welches aber vollständig bei 105° entweicht. Das bei der letzteren Temperatur getrocknete Salz hat dann die Zusammensetzung, $C_6H_8O_8Ca$.

0.2020 g Substanz gaben 0.1105 g Calciumsulfat.
0.4335 g Substanz gaben 0.1329 g Wasser und 0.4600 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
Ca	16.13	16.08 pCt.
C	29.03	28.94 »
H	3.23	3.40 »

Beim Kochen mit Wasser schmilzt dasselbe partiell zu einer zähen Masse und löst sich dabei nur in geringer Menge. In heisser stark verdünnter Essigsäure ist es etwas leichter löslich. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt und beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

Da das Kalksalz sehr viel leichter zu isoliren ist, als die freie krystallisirte Säure und da es sich deshalb für die Erkennung der letzteren eignet, so wurde zur schärferen Charakterisirung desselben folgende optische Probe angestellt:

0.8 g des bei 105° getrockneten Salzes wurden in 5 ccm Salzsäure, welche aus 5 Theilen Wasser und 1 Theil rauchender Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 hergestellt war, bei 20° möglichst rasch gelöst. Die Flüssigkeit drehte ungefähr 15 Minuten nach der Auflösung im 1 Decimeterrohr 3.25° nach rechts; nach $1^1/_2$ Stunden war die Drehung auf 2.35° zurückgegangen; jetzt wurde die Lösung 5 Minuten lang bis nahe zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen wieder geprüft. Die Drehung betrug dann nur noch + 1°, stieg aber im Verlauf von 17 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur wieder auf 1.8°. Diese Schwankungen werden offenbar durch theilweise Lactonbildung hervorgerufen; sie sind aber charakteristisch für die Taloschleimsäure und können insbesondere benutzt werden, um dieselbe von der *d*-Zuckersäure und *d*-Mannozuckersäure zu unterscheiden, bei welchen die Rechtsdrehung beim Kochen der Lösung durch die Lactonbildung nicht vermindert, sondern beträchtlich vermehrt wird.

Das Phenylhydrazid der Taloschleimsäure scheidet sich beim Erwärmen der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade schon nach kurzer Zeit in fast farblosen glänzenden Blättchen ab, welche zwischen 185 und 190° unter Zersetzung schmelzen und in heissem Wasser beträchtlich leichter löslich sind als das Doppelhydrazid der Schleimsäure. Analysirt wurde das Product nicht.

Verwandlung der Taloschleimsäure in Dehydroschleimsäure.

Dieselbe gelingt auf dieselbe Weise, wie bei den isomeren Säuren.

1 g syrupförmige Taloschleimsäure wurde mit 1 g concentrirter Salzsäure und 1 g rauchender Bromwasserstoffsäure mehrere Stunden auf 150° erhitzt.

Die Menge der nach dem Erkalten des Rohres auskrystallisirten Dehydroschleimsäure betrug 0.19 g.

Verwandlung der Taloschleimsäure in Schleimsäure.

1 g der Taloschleimsäure wurde mit 2 g Pyridin und 10 g Wasser im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 140° erhitzt, dann die dunkelbraune Lösung mit überschüssigem Baryt bis zum Verschwinden des

Pyridingeruches gekocht, die Masse mit Wasser verdünnt, in der Hitze der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure ausgefällt und schliesslich die Lösung durch Kochen mit Thierkohle grösstentheils entfärbt. Aus dem stark concentrirten Filtrat fiel die Schleimsäure beim 12stündigen Stehen krystallinisch aus. Sie wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und durch den Schmelzpunkt, welcher gegen 213° lag, identificirt. Die Ausbeute betrug 0.2 g. Dieses Resultat beweist besser als jede andere Reaction, dass die Taloschleimsäure mit der Schleimsäure stereoisomer ist.

Ueber die Configuration dieser Säuren habe ich mich bereits kurz geäussert[1]). Ich werde die Frage später ausführlicher behandeln.

Ferner bemerke ich, dass die gleichen Versuche mit der Arabonsäure und Xylonsäure in Angriff genommen sind und zu neuen Pentonsäuren resp. Pentosen führen.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, den HHrn. Dr. Gustav Heller und Dr. Oscar Piloty für die werthvolle Hülfe, welche sie bei dieser recht mühevollen Arbeit leisteten, besten Dank zu sagen.

---

589. Spencer Umfreville Pickering: Die Theorie von der chemischen Residual-Affinität als Erklärung für die physikalische Natur der Lösungen.

(Eingegangen am 4. November.)

Das ungeheure Anwachsen der Arbeiten, welche in letzter Zeit ausgeführt sind und welche sich mit dem Verhalten der Lösungen beschäftigen, hat bewirkt, dass eine Menge von Thatsachen von der höchsten Wichtigkeit zu Tage gefördert worden ist, wodurch eine tiefgreifende Umgestaltung unserer Anschauungen über den Zustand, in welchem eine Substanz in Lösung existirt, nothwendig geworden ist. Man hat gefunden, dass das physikalische Verhalten von schwachen Lösungen in der grossen Mehrzahl der Fälle nahezu unabhängig ist von der Natur der gelösten Substanz, und van't Hoff hat des Weiteren gezeigt, dass wir eine Erklärung für diese Unabhängigkeit erhalten und auch den Werth mehrerer physikalischer Eigenschaften berechnen können, wenn wir die gelöste Substanz als in gasförmigem Zustand befindlich betrachten und als ebenso unabhängig von jeder

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 1841.

Behinderung Seitens des Lösungsmittels, wie ein Gas unbehindert ist durch den Raum, welchen es erfüllt. Unsere Vorstellungen über die Freiheit einer gelösten Substanz erstrecken sich jedoch noch weiter, denn betreffs der Elektrolyte kann die Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch nur dadurch hergestellt werden, dass wir die Elektrolyte als in ihre Ionen dissociirt ansehen. Ohne auf die Frage einzugehen, in wie weit die Correction, welche man ausführt auf Grund der angenommenen Dissociation in Ionen, wie sie durch die elektrische Leitfähigkeit gemessen wird, eine Uebereinstimmung hervorruft, welche hinreichend gut und ausgedehnt ist, um uns zu berechtigen, die daraus gezogenen Schlüsse zu acceptiren, so wird doch Niemand leugnen, dass sie in einer grossen Zahl von Fällen hinreichend gut ist, um zu beweisen, dass in der Methode ihrer Anwendung viel Wahrheit enthalten sein muss.

Auf der anderen Seite macht, wie Prof. Fitzgerald bemerkt, die Annahme von dem Zustandekommen einer Lösung ohne jede chemische Einwirkung zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel den Eindruck wie eine Aufführung von Hamlet mit Auslassung der Titelrolle. Wir beobachteten eine Entwickelung von Wärme (selbst wenn die gelöste Substanz in einem gasförmigen Nichtelektrolyten besteht), Contraction (selbst in Fällen, wo das Eintreten einer Dissociation angenommen wird), Veränderung des Aussehens und jedes andere Symptom, welches eine chemische Veränderung anzeigt; wir wissen, dass das Lösungsmittel nicht ein indifferenter Factor bei der Einwirkung ist, welcher nur die Rolle des Raumes spielt, in welchem sich die gelöste Substanz in Moleküle oder Ionen aufzuspalten vermag, denn verschiedene Lösungsmittel erzeugen verschiedene Wirkungen, und die Ausbreitung der meisten Substanzen auf einen hinreichend grossen Raum wird dieselben nicht dazu veranlassen, gasförmigen Zustand anzunehmen. Es sind uns viele Tausend bestimmter Verbindungen bekannt, welche sich aus einem löslichen Körper und derjenigen Substanz, in welcher derselbe löslich ist, zusammensetzen, und wir können kaum annehmen, dass die Wirkung einer grösseren Menge der lösenden Substanz auf diese Verbindungen in einer Zersetzung derselben in ihre Componenten bestehen sollte, selbst wenn wir keinen thatsächlichen Beweis dafür hätten, dass solche Verbindungen wirklich in Lösungen existiren.

Die Dissociationshypothese giebt keine Erklärung dafür, warum ein Elektrolyt sich beim Hinzubringen von Wasser in seine Componenten aufspalten sollte, es sei denn, dass dies eine Folge der Affinität jener Componenten für die elektrischen Ladungen sei, mit welchen sie, wie man annimmt, sich verbinden sollen; dies setzt aber nothwendiger Weise die Präexistenz von Ladungen voraus, welche zugegebener Maassen nicht vorhanden sind, ehe die beiden Substanzen

gemischt werden, und es erfordert ferner die Annahme, dass zwei Atome, welche mit einander entgegengesetzten Elektricitäten geladen sind, weniger fest mit einander verbunden sind, als sie es ohne jede elektrische Ladung waren. Es wird überdies den Energievorgängen, welche eine Auflösung begleiten, durchaus nicht Rechnung getragen. Die Dissociation eines Elektrolyten ist, glaube ich, der genannten Theorie gemäss das einzige Resultat seiner Auflösung; nun hören wir aber, dass die Dissociation oft von einer Wärmeabsorption begleitet wird (Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. IV, 105) und zwar gerade in einigen von den Fällen, wo die Auflösung von einer Wärmeentwickelung begleitet wird [1]).

Es ist wahr, dass van der Waal's neuerliche Schlussfolgerung — dass die gelösten Moleküle oder Jonen sich unter Freiwerden einer beträchtlichen Wärmemenge mit dem Lösungsmittel verbänden [2]) — einige von den jetzigen Einwürfen entfernt, gleichzeitig aber muss eine solche Schlussfolgerung die physikalische Theorie der Lösung in einer Weise modificiren, dass sie kaum wiederzuerkennen ist, denn sie leugnet vollständig die Vorstellung freier Moleküle und freier Ionen.

Ohne weiter über diese theoretischen Einwürfe zu discutiren, halte ich es für angemessen, an die Thatsache zu erinnern, dass wenn man diese Theorie einer Prüfung durch directe Versuche unterwirft, Versuche, welche auf eben den Erscheinungen basirt sind, die ihre Existenz beweisen sollen, eine unzweideutig gegen die Theorie ausfallende Entscheidung erhalten wird. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes eines Lösungsmittels, welche hervorgerufen wird, wenn eine schwache wässerige Lösung eines Körpers wie Schwefelsäure demselben zugesetzt wird, lehrt uns, dass diese wässerige Lösung nicht aus mehr, sondern aus weniger wirksamen Einheiten besteht als das Wasser und die Säure gesondert [3]).

Wenn man nun diesen Conflict der Beweise, welcher vorhanden ist, betrachtet, so müssen alle Anschauungen, welche dazu beizutragen vermögen, diese zwei Theorien von der Natur der Lösung, welche

---

[1]) In vielen anderen Fällen wird angenommen, dass die Dissociation von einer Wärmeentwickelung begleitet sei; Arrhenius meint, dass dies nicht unwahrscheinlich sei, und zwar aus dem Grunde, weil $2\,O_3$ sich unter Wärmeentwickelung in $3\,O_2$ verwandelt. Die Analogie scheint mir eine sehr schwache zu sein, denn im einen Falle haben wir die vorausgesetzte Trennung der Atome von einander, während im anderen Falle einfach eine Neuanordnung der Atome stattfindet, indem jedes derselben sich mit einem anderen vereinigt und zwar ebenso fest (oder vielleicht noch fester), als sie vor dieser Veränderung verbunden waren.

[2]) Zeitschr. für phys. Chemie VIII, 188—222.

[3]) Diese Berichte XXIV, 1579, 3317.

sich auf die entgegengesetzten Theile dieser Beweisführung gründen, mit einander zu versöhnen, willkommen sein, selbst wenn sie bis jetzt nur in einer rohen Form zum Ausdruck gebracht werden können. Wenige werden daran zweifeln, dass eine solche Versöhnung möglich ist, und ich glaube, dass dieselbe durch eine geeignete Betrachtung und Ausdehnung der Theorie von der Residualaffinität erreicht werden kann.

Als ich zuerst die Gründe für meine Ansicht entwickelte, dass die meisten einfachen Moleküle mit einem gewissen Werth von ungesättigter Verbindungsfähigkeit begabt seien, durch welche andere Moleküle an dieselben gefesselt werden können, sprach ich von »Residualvalenz« in Fällen, wo der Ausdruck »Residualaffinität« allein hätte gebraucht werden müssen [1]), und ich glaube jetzt mehr denn je, dass der streng dynamische Sinn, welchen ich auf Grund späterer Studien über die thermischen Erscheinungen bei der Neutralisation und anderer Thatsachen dem Begriff Affinität beizulegen veranlasst wurde, derjenige Sinn ist, in dem dieser Ausdruck verstanden werden sollte; so betrachte ich die Arbeit, welche bei der vollständigen Sättigung jeder Affinitätseinheit oder jeder Valenz geleistet wird, als eine constante Grösse [2]). Anstatt aber die verschiedenen Affinitätseinheiten der Atome je nach der Natur dieser Atome als ein wenig grösser oder kleiner als die Einheit anzusehen, wie ich das ursprünglich that, so bin ich jetzt geneigt, sie alle als genau gleiche Einheiten aufzufassen und die Residualaffinität als eine Folge unvollständiger Sättigung der ganzen Affinität, welche die Atome besitzen, zu betrachten [3]). Wenn man diesen Gedanken mit der dynamischen Auffassung der Affinität combinirt, so entsteht mehr als nur eine Aenderung der Bezeichnung, denn es schliesst die Thatsache ein, dass der Verlust an potentieller Energie, welcher sich bei der vollständigen Sättigung irgend einer Affinitätseinheit ergiebt, unabhängig ist von der Natur der betreffenden Atome. Viele wichtige Thatsachen lassen sich unter diesem Gesichtspunkt in einfacher Weise erklären; ich will unter ihnen die folgenden anführen.

1. Die Differenz zwischen den Bildungswärmen der Chloride des Kaliums und Natriums in schwacher Lösung — in welchem Zustande meiner Ansicht nach die gesammte Residualaffinität der die Salze bildenden Atome vollständig gesättigt ist — ist dieselbe wie die zwischen den Bildungswärmen irgend welcher anderen Salze dieser Metalle, und zwar besitzt diese Differenz eine so geringe Grösse, dass man sie sehr wohl als eine Folge der verschiedenen

---

1) Atomic Valency 1886, und Chem. Soc. Proc. Dec. 3, 1885.

2) Phil. Mag. **23**, 110. Chem. Soc. Trans. 1887, 597.

3) loc. cit., S. 596.

Constitution der zwei Metalle im festen Zustande ansehen kann. Eine ähnliche Betrachtung lässt sich bei irgend einem anderen Paar von Metallen und auch bei jedem beliebigen Paar von Nichtmetallen anstellen [1]).

2. Der beständige Austausch, welcher, wie wir annehmen müssen, zwischen den Ionen von Salzen in Lösung stattfindet (Williamson's Theorie), könnte kaum zu Stande kommen, wenn nicht die Bildungswärmen der vorhandenen Salzmoleküle gleich oder doch nahezu gleich wären.

3. Eine Base vertheilt sich auf zwei Säuren in Verhältnissen, welche, so gut sich das aus Bestimmungen, die unter unvollkommenen Bedingungen ausgeführt sind, ermitteln lässt, allein bestimmt werden durch die relativen Mengen der vorhandenen Säuren [2]).

Die Thatsachen, welche ich ursprünglich als Stütze für meine Ansichten über die Residualaffinität anführte, waren, wie ich hier erwähnen will, durchaus verschieden von den oben aufgezählten und auch verschieden von der Mehrzahl derjenigen Thatsachen, deren Erklärung auf den folgenden Seiten versucht wird; man muss sich also vergegenwärtigen, dass die hier gegebenen Argumente keineswegs die einzigen sind, welche sich zu Gunsten solcher Anschauungen anführen lassen.

Die Annahme von der Existenz der Residualaffinität gründet sich auf die Vorstellung, dass die Affinitätseinheiten, mit welchen die Atome begabt sind, bis zu einem gewissen Grade theilbar sind, und als eine Folgerung davon müssen wir auch die ungleiche Vertheilung der Affinität eines mehrwerthigen Atoms unter die anderen Atome, mit welchen es verbunden sein mag, zugeben; so sind also zum Beispiel die Energien, mit denen in dem Molekül AgOH das Silber und der Wasserstoff an den Sauerstoff gebunden sind, nicht nothwendig gleich. Des Weiteren müssen wir auch zugeben, dass die Energie, mit welcher zwei beliebige Atome in einem Molekül miteinander vereinigt sind, beeinflusst wird nicht nur durch die Anwesenheit und die Natur anderer Atome im Molekül, sondern auch durch die Sättigung der

---

[1]) Es ist dies nur eine andere Art, um die Constanz des Werthes der Neutralisationswärme auszudrücken (Chem. Soc. Trans. 1887, 599).

[2]) Siehe Chem. Soc. Trans. 1889, 26. Das einzige Beispiel, welches mir zur Zeit, als ich dieses schrieb, als Ausnahme erschien, war Phosphorsäure; da sich aber ohne Zweifel das saure Phosphat bildet, wie im analogen Fall aus der Schwefelsäure das saure Sulfat entsteht, so hätte man drei statt eines Aequivalentes anwenden müssen, und der für die »Avidität« gefundene Werth wäre dann 75 statt 25 gewesen, ein Werth, der, bei Erwägung der in diesem complicirten Falle hervortretenden Unsicherheiten, so nahe an 100 liegt, als man vernünftiger Weise erwarten kann.

Residualaffinität des Moleküls durch dessen Vereinigung mit anderen Molekülen, wobei sogenannte moleculare Verbindungen mit denselben entstehen [1]).

Ich halte auch meine ursprüngliche Annahme aufrecht, dass die Beständigkeit eines Moleküls abhängen muss nicht nur von dem Grade, in welchem die Affinität der dasselbe bildenden Atome gesättigt ist, sondern auch von der symmetrischen Vertheilung der Affinitäten zwischen den verschiedenen vorhandenen Atomen [2]), denn eine ungleiche Vertheilung schliesst die Existenz einiger Bindungen von einem geringeren Grad von Festigkeit ein als diejenige, welche vorhanden ist in Fällen, wo die Vertheilung eine gleichmässige ist, und die Stärke der Verbindung würde, wenn ich mich so ausdrücken darf, so sein wie bei einem Tau dessen schwächste Stelle.

Alle diese Vorstellungen lassen sich dem Verständniss näher bringen durch den bekannten Gedanken, die Affinität eines Atoms sei in gewissem Sinne analog der Ladung eines elektrisirten Körpers, die Ladungen jedoch seien von den Atomen untrennbar und besässen ohne Unterschied eine Anziehungskraft für einander. Die unveräusserliche Natur der Ladungen mag davon herrühren, dass die Atome daran verhindert werden, sich einander so weit zu nähern, um eine Entladung zu ermöglichen, dadurch, dass eine nur auf sehr geringe Entfernung hin wirksame Repulsivkraft, welche ähnlich oder identisch sein kann mit derjenigen Kraft, welche die Elasticität erzeugt, sich äussert. Man muss sich daran erinnern, dass eine solche Kraft identisch sein kann mit derjenigen, welche auf grössere Entfernungen hin die anziehende Gravitation verursacht [3]). Jedes Atom stellt sich also als mit ein, zwei, drei etc. solcher einheitlicher Ladungen begabt dar, entsprechend der früheren Bezeichnung Monade, Diade, Triade etc. Wenn zwei Atome sich mit einander verbinden, so werden ihre Affinitätsladungen nach denjenigen Theilen der Atome hingezogen werden, welche einander am nächsten sind, und die Grösse der Ladung, welche auf den gegenüberliegenden Seiten zurückbleibt, wird die Residualaffinität des Moleküls darstellen; die Grösse dieser Kraft und mithin auch die Energie, mit welcher die Atome verbunden sind, wird wie bei elektrischen Ladungen auf Massen von Materie abhängig sein von der Beweglichkeit der Ladungen auf der Materie und also von der Natur der Materie beider in Betracht kommenden Substanzen. Die Neutralisation der rückständigen Ladungen durch Annäherung von anderen Molekülen, auf welche sie wirken können

[1]) Siehe Atomic Valency, S. 4 und 10.

[2]) loc. cit., S. 11.

[3]) Vergl. Rücker, Chem. Soc. Trans. 1888, 222, sowie die hier angezogene Abhandlung.

und die auf sie wirken können, wird eine Verminderung der Grösse der Ladungen auf den einander gegenüberliegenden Seiten der zwei Atome zur Folge haben, d. h. sie wird die Energie vermindern, mit welcher die Atome zusammengehalten werden, und diese Verminderung kann sich so lange fortsetzen, bis die Ladungen auf jedem Theile der Atome gleichmässig vertheilt sind.

Man ist sogar berechtigt anzunehmen, dass eine positive Neigung zur gleichmässigen Vertheilung vorhanden ist, in Folge von Ursachen, welche noch stärker wirken als die oben erwähnte vergrösserte Beständigkeit. Die Affinitätsladungen müssen angesehen werden als mit einer Kraft begabt, welche gleichwerthig ist einer Anziehung für die die Atome bildende Materie, da sie sonst nicht an den Atomen haften würden, und wenn diese Ladungen irgend welchen Raum einnehmen, so müsste eine gleichmässige Vertheilung derselben über das Atom hin die Folge sein, vorausgesetzt, dass diese Anziehungskraft gross genug wäre im Vergleich mit der Anziehung der verschiedenen Theile der Ladungen zu einander. Man kann sich sogar vorstellen, dass Ladungen, welche eine Anziehungskraft für einander besitzen auf Entfernungen hin, wie diejenigen, welche aneinandergelagerte Atome von einander trennen, einander abstossen können, wenn sie durch die viel kleineren Zwischenräume getrennt sind, welche zwischen den verschiedenen Theilen derselben Ladung auf einem und demselben Atome liegen; und eine gegenseitige Abstossung der verschiedenen Theile der Ladungen würde natürlich eine gleichmässige Vertheilung derselben zur Folge haben. Die Voraussetzung eines Uebergangs von Anziehung in Abstossung bezüglich der Ladungen bei Verminderung der Entfernungen zwischen denselben wäre ähnlich der oben angedeuteten Annahme, welche bezüglich der Materie gemacht wurde. Wir müssen jedoch stets dessen eingedenk bleiben, dass unsere Vorstellung von einem geladenen Atom wahrscheinlich nur eine sehr grobe Art und Weise ist, um einen besonderen Zustand der Materie, welche das Atom bildet, oder des Aethers in seiner Umgebung auszudrücken.

Bei den entwickelten Ansichten über die bewegliche und theilbare Natur der Affinitätsladungen mag es auf den ersten Blick schwierig erscheinen, zu erklären, warum ein Atom mit, sagen wir, zwei Einheiten der Ladung (eine Dyade) sich unter Bildung einer stabilen, aber nicht ganz gesättigten Verbindung mit nur zwei einwerthigen Atomen oder mit einer einzigen Dyade verbindet, anstatt sich mit einer grösseren Anzahl zu vereinigen und sich vollständig zu sättigen. Die Erklärung hierfür ist jedoch nicht sehr schwer. Nehmen wir an, ein Sauerstoffatom verbinde sich in dieser Weise mit einer grossen Zahl von Wasserstoffatomen, so würde sich jedes von den letzteren nothwendiger Weise in einem sehr ungesättigten Zustande befinden

und würde sich daher mit seinen Nachbaratomen unter Bildung von Wasserstoffmolekülen vereinigen, so dass die Affinität des Sauerstoffatoms nur durch die Residualaffinität dieser Wasserstoffmoleküle gesättigt werden könnte. Da dieses Residuum an Quantität nur gering ist, so könnte sich niemals eine hinreichende Anzahl solcher Moleküle nahe genug an das Sauerstoffatom gruppiren, um dessen ganze Affinität zu sättigen, und das System würde daher ungesättigt und unbeständig sein. Aus einem ähnlichen Grunde bestehen die beständigen Moleküle eines elementaren Körpers in der Regel aus zwei oder einer nicht viel grösseren Zahl von Atomen.

In meiner früheren Mittheilung sprach ich die Ansicht aus, die Affinität oder die Ladungen der Atome besässen in verschiedenen Fällen eine Polarität von entgegengesetzter Gattung, welche zwar nicht hinreichend ausgesprochen sei, um das Zustandekommen einer Verbindung zwischen Atomen, die mit Ladungen von entgegengesetztem Charakter behaftet sind, zu verhindern, die jedoch hinreiche, um den verschiedenen Graden von Begierde, mit der verschiedene Atome sich mit einander vereinigen, Rechnung zu tragen [1]). Obgleich eine solche Vorstellung keine grösseren Voraussetzungen verlangt, als diejenigen, welche von der Dissociationstheorie gefordert werden — nach welcher die elektrischen Ladungen, mit denen die einen Elektrolyten zusammsetzenden Atome im Zustande der Lösung versehen werden sollen, verschieden und sogar entgegenwirkend der chemischen Affinität der Atome sind — so neige ich doch zu der Ansicht hin, dass diese Vorstellung überflüssig sei und dass die scheinbare Polarität vollständig erklärt werden kann durch die verschiedenen Grade der Beweglichkeit der Affinitätsladungen auf den verschiedenen Erscheinungsformen der Materie, welche die Atome zusammensetzt. Da die Annahme dieser Beweglichkeit durch die Natur der Materie beeinflusst wird, so liegt darin keineswegs die Idee, dass der Materie oder ihren Ladungen irgend welche neue oder specielle Eigenschaften beigelegt werden, sondern es ist damit nur gesagt, dass die verschiedenen Formen der Materie sich von einander unterscheiden, möglicher Weise sogar nur in der verschiedenen Gestaltung der kleinsten Theilchen, aus welchen sie zusammengesetzt sind.

Es leuchtet ein, dass dieselbe Verschiedenheit der Beweglichkeit der Affinitätsladung, welche die scheinbare Polarität der Atome gegen einander erklärt, ebenso auch der scheinbaren Polarität derselben gegenüber einer äusseren Kraft wie z. B. einer geladenen Elektrode Rechnung trägt.

Wir wenden uns nun zu der Frage, welchen Werth die entwickelten Ansichten zur Erlangung einer Einsicht in die Natur einer Lösung haben.

[1]) Atomic Valency, S. 7.

Die Untersuchung über Lösungen hat in jedem Falle, der vollständig durchgeforscht war, das Vorhandensein von Unregelmässigkeiten und Richtungswechseln der Krümmung gezeigt, welche die Existenz von Hydraten oder ähnlichen Verbindungen von sehr complicirter Zusammensetzung anzeigen, und dies sowohl bei Nichtelektrolyten als auch bei Elektrolyten [1]); und ich muss auch jetzt noch eine Ansicht aufrecht erhalten, welche ich vor mehreren Jahren ausgesprochen habe [2]), dass wir nämlich, so lange der Beweis für das Gegentheil nicht erbracht ist, alle jene Wasser- etc. Moleküle, welche in einem Hydrate oder einer ähnlichen Verbindung vorhanden sind und die sich in unmittelbarer Nachbarschaft des Salzes etc. befinden, als mit dem Salze in dem gleichen Grade verbunden ansehen müssen, selbst in den Fällen, wo niedere Hydrate von grosser Beständigkeit bekannt sind. So haben wir z. B. keine Ursache, das Hydrat $CaCl_2$, $6H_2O$ als eine Verbindung eines beständigeren Hydrats, etwa $CaCl_2$, $2H_2O$ mit weiteren 4 Molekülen Wasser anzusehen, sondern als eine Verbindung von $CaCl_2$ mit sechs in vollständig gleichem Zustande befindlichen Wassermolekülen. Bei Hydraten, wo die Zahl der vorhandenen Wassermoleküle zu gross ist, als dass man annehmen könnte, sie befänden sich alle in unmittelbarer Nachbarschaft des Salzmoleküls, werden ohne Zweifel diejenigen, welche dem letzteren nahe sind, fester gehalten werden als die, welche sich in grösserer Entfernung befinden, und es lässt sich durch die Annahme einer inductiven Wirkung seitens der Affinitätsladungen etwa ähnlich wie die inductive Wirkung einer elektrischen Ladung leicht veständlich machen, wie ein Molekül einer gelösten Substanz eine viel grössere Zahl von Molekülen des Lösungsmittels an sich fesseln kann, als in thatsächlicher Berührung mit demselben sein können. Nimmt man z. B. an, das Salzmolekül ziehe die Ladung auf einem Theile der Bestandtheile eines Wassermoleküls, sagen wir diejenige auf den Wasserstoffatomen, an sich heran, so werden diese Atome weniger fest mit dem Sauerstoffatom verbunden sein, das mit ihnen vereinigt ist, und dieses Sauerstoffatom wird folglich eine grössere als die normale Residualaffinität zur Geltung bringen, es wird mithin mit mehr als seiner normalen Kraft den Wasserstoff des ihm zunächst befindlichen Wassermoleküls an sich ziehen; dieses Molekül wird dann in gleicher Weise, wenngleich in geringerem Grade, beeinflusst werden und so fort durch viele auf einander folgende Schichten von Wassermolekülen.

Es muss hervorgehoben werden, dass die Anordnung der Moleküle des Lösungsmittels um ein Molekül der gelösten Substanz als Mittel-

---

[1]) Chem. Soc. Trans. 1890, 65, 331. Phil. Mag. 29, 427. Die meisten dieser Resultate sind noch nicht publicirt.

[2]) Chem. Soc. Trans. 1886, 412.

punkt wahrscheinlich nicht eher erreicht wird, als bis die Menge der letzteren so weit verringert ist, dass die von derselben vorhandenen einzelnen Moleküle sich ausserhalb der Sphäre ihrer gegenseitigen Anziehung befinden; bei stärkeren Lösungen könnten sich complexe Aggregate bilden, welche mehr als ein Molekül der gelösten Substanz enthalten und vielleicht aus verschiedenen Hydraten bestehen, die in bestimmten Verhältnissen mit einander verbunden sind, wir können daher nicht erwarten, dass die Anzahl der Wassermoleküle in diesen verhältnissmässig niedrigen Hydraten nothwendigerweise mit dem übereinstimmen werde, was wir finden würden, wenn sie um ein einzelnes Molekül der gelösten Substanz herumgruppirt wären.

Wenn wir fürs erste der Einfachheit wegen den Gedanken bei Seite lassen, dass die Sättigung der Residualaffinität eines gelösten Moleküls durch seine Vereinigung mit Molekülen des Lösungsmittels die Verbindung zwischen den dasselbe bildenden Atomen lockern muss, so ist es ersichtlich, dass irgend ein Molekül, welches mit einer grossen Zahl rings um dasselbe gelagerter Moleküle des Lösungsmittels verbunden ist, von denselben in jeder Richtung gleichmässig angezogen wird, und da die Grösse der Kraft, welche auf dasselbe von jedem einzelnen Lösungsmittelmolekül ausgeübt wird, sehr gering sein muss, so wird das Centralmolekül im Stande sein, sich mit einer nur sehr geringen Störung des Gleichgewichts der Kräfte aus einer gegebenen Lage zu entfernen, zumal da jedes Molekül des Lösungsmittels, von welchem es sich bei der Fortbewegung lostrennt, sogleich seinen Platz durch andere gleiche Moleküle ersetzen wird, da ja von denselben in Folge der beständigen Loslösung und Wiedervereinigung Ersatz im Ueberfluss in der Lösung vorhanden ist. So wird also, in welche neue Lage sich auch das Centralmolekül begeben mag, der status quo ante sofort wieder hergestellt werden, und das Molekül wird sich folglich fast ganz unbehindert durch die Gegenwart des Lösungsmittels bewegen können und wird fast ebenso frei sein, als ob es sich in gasförmigem Zustande befände. Wir erhalten hierdurch sofort eine Erklärung dafür, warum die Anwendung der gewöhnlichen Gasgesetze auf schwache Lösungen sehr annähernd richtige Resultate liefert; wir müssen in der That erwarten, dass sie nicht ganz richtig ausfallen, denn eine gewisse bestimmte Zahl von Lösungsmittelmolekülen wird zu einer mehr symmetrischen Anordnung um das Centralmolekül befähigt sein als andere, solche Anordnungen (bestimmte Hydrate) werden beständiger sein als andere und die Neigung solche zu bilden kann eine merkliche Wirkung auf die Regelmässigkeit der Resultate haben; kleine Unregelmässigkeiten dieser Art sind aber gerade das, was wir bei denjenigen schwachen Lösungen, welche vollständig untersucht worden sind, finden.

Es leuchtet ein, dass die gleichsam gasähnliche Freiheit des Moleküls, welche abhängig ist von seiner Verbindung mit dem Lösungsmittel, nur so lange bestehen bleiben kann, als dasselbe sich in dem Lösungsmittel befindet, und nicht die Möglichkeit zulässt, dass es die Flüssigkeit verlässt, oder dass es einen nach aussen gerichteten Gasdruck ausübt; und aus demselben Grunde würde es für ein solches Molekül unmöglich sein, irgend einen Spalt zu passiren, welcher so eng wäre, dass er ihm nicht gestattete, so viele Moleküle des Lösungsmittels als es in der Lösung gebunden hielt, festzuhalten, denn um durch den Spalt hindurchzugehen, müsste es sich von einigen derselben lostrennen, ohne dass die Möglichkeit vorhanden wäre, dass deren Stellen durch andere ähnliche Moleküle ersetzt würden. Dies giebt uns eine Erklärung für die Wirkungsart halbdurchlässiger Diaphragmen und für all die Erscheinungen des osmotischen Druckes. Es sei bemerkt, dass das Wasser auf der anderen Seite des Diaphragmas ohne Schwierigkeit durch die Spalten hindurchgehen kann, selbst wenn die Molecularaggregate, aus welchen es sich zusammensetzt, ebenso gross wären als diejenigen der Hydrate der Salze u. s. w., denn diese Aggregate sind, wie ich glaube, in beständiger Dissociation in kleinere Gruppen und selbst in Fundamentalmoleküle begriffen, und jedes solche Molekül würde, wenn er sich in den Zwischenräumen des Diaphragmas befindet, mehr bestrebt sein sich in der Richtung nach der Salzlösung hin als nach dem Wasser hin fortzubewegen, denn die Anziehungskraft, welche auf der einen Seite von der Lösung auf dasselbe ausgeübt wird, ist natürlich grösser als diejenige, welche das reine Wasser auf der andern Seite bewirkt.

Die entwickelten Ansichten beseitigen eine Schwierigkeit, welche nach der gewöhnlichen für den osmotischen Druck gegebenen Erklärung besteht, nämlich warum das Wasser, welches, wie die Anhänger der physikalischen Theorie zuzugeben scheinen [1]), aus Aggregaten der Fundamentalmoleküle besteht oder doch solche enthält, viel leichter das Diaphragma passirt als die gelöste Substanz, obgleich diese letztere nur in der Form von Fundamentalmolekülen vorhanden ist und diese Fundamentalmoleküle überdies als unverbunden mit dem Wasser, in dem sie gelöst sind, und mithin auch unbehindert durch dasselbe dargestellt werden.

Ich verdanke meinem Freunde, Hrn. E. H. Hayes, die Anregung zu einem Versuch, welcher endgültig zu Gunsten der oben gegebenen Erklärung des osmotischen Druckes und gegen die gewöhnlich angenommene Auslegung entscheidet. Eine Lösung von Alkohol in Wasser (57 pCt.) wurde in ein poröses Gefäss gebracht und dieses in Wasser

---

[1]) Arrhenius, diese Berichte XXIV, 227.

gestellt; es zeigte sich, dass das Wasser in die Lösung eintrat. Das poröse Gefäss mit der Lösung wurde darauf in Alkohol getaucht und ich fand, dass der Alkohol in die Lösung eindrang. Das poröse Gefäss war also sowohl für Wasser als auch für Alkohol durchlässig, nicht aber für eine Mischung beider Flüssigkeiten; eine solche Mischung muss daher aus grösseren Molekülen bestehen als jede der reinen Flüssigkeiten, und diesem Umstande muss die Existenz des osmotischen Druckes zugeschrieben werden, nicht aber der Undurchlässigkeit des Diaphragmas für die gelöste Substanz, wie man bisher angenommen hat. Ich habe bis jetzt nur einige wenige vorläufige Versuche angestellt, sie lassen aber keinen Zweifel über die in Rede stehende Thatsache. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass nicht jede Lösung nothwendig endgültige Resultate liefern muss; denn jede Lösung enthält meiner Meinung nach eine gewisse Zahl von durch Dissociation entstandenen freien Molekülen, und das Vorhandensein derselben kann die Resultate compliciren, indem es eine Gegendiffusion aus dem porösen Gefäss hinaus hervorruft, welche vielleicht hinreicht, um die Diffusion in das Gefäss hinein zu maskiren.

In einem Falle, wo die Atome der gelösten Substanz ein beträchtliches Quantum von Residualaffinität besitzen, wird die Action und Reaction zwischen ihnen und den Lösungsmittelmolekülen in jeder Beziehung verhältnissmässig gross sein, und es werden folglich die Theile der gesammten Ladungen, welche für die Vereinigung der componirenden Atome verbraucht werden, verringert werden, und im äussersten Falle können sie bis zur möglichst niedrigen Grenze reducirt werden, das heisst, bis der Werth der Affinität, welcher zum Zusammenhalten der Atome verbraucht wird, gleich ist demjenigen, welcher dazu dient, die Lösungsmittelmoleküle an diese Atome zu fesseln, bis also thatsächlich eine gleichmässige Vertheilung der Affinitätsladungen über die Oberflächen der Atome hin vorhanden ist. Wenn ferner, wie mir das wahrscheinlich scheint, eine positive Neigung, sei es direct oder indirect, zu Gunsten der gleichmässigen Vertheilung vorhanden ist, so wird das Hinzufügen einer grösseren Menge des Lösungsmittels, nachdem die gleichmässige Vertheilung einmal erreicht ist, eine geringe oder gar keine Wirkung mehr haben, denn diese Neigung, welche bis zu diesem Punkt die Wirkung des Lösungsmittels unterstützt hat, wird jetzt derselben entgegenwirken und im Gegensatz zu einer solchen Neigung stehen, und bei der verhältnissmässig grossen Entfernung, in welcher die weiteren Lösungsmittelmoleküle zu wirken hätten, würden diese Moleküle wahrscheinlich gänzlich wirkungslos sein.

Ein Molekül, welches sich in dem beschriebenen Zustande befindet, würde selbstverständlich ebenso viel Freiheit der Bewegung innerhalb der Flüssigkeit besitzen, wie in dem vorher besprochenen

Falle, aber die dasselbe zusammensetzenden Atome würden überdies auch einen hohen Grad von Freiheit der Bewegung innerhalb des Moleküls haben; da sie in allen Richtungen gleichmässig angezogen werden, so werden sie ganz frei sein, sich in jeder beliebigen Richtung in Bewegung zu setzen, und ihre Bewegungen können eine beträchtliche Weite erreichen, wenn die Bedingungen bezüglich der Schnelligkeit, mit der die zwischen ihnen wirkenden Kräfte sich mit zunehmender Entfernung verändern, günstige sind; denn um die praktische Unabhängigkeit der Atome und damit den abnormen osmotischen Druck eines Salzmoleküls zu erklären, »ist es nun erforderlich«, wie Prof. Fitzgerald sagt[1]), »dass der Raum, in welchem (die Atome) herumschwirren, klein ist im Vergleich mit der Entfernung, in welcher eine Veränderung der zwischen (ihnen) wirksamen Kräfte stattfindet«.

Atome, welche sich im Zustande derartiger Unabhängigkeit befinden, können bis zu einem gewissen Grade durch Anwendung einer sehr kleinen äusseren Kraft auseinandergezogen werden, und wenn sie, nachdem sie so von einander entfernt sind, in die Nähe eines anderen Atomes kommen, das dem, von welchem sie fortgezogen sind, ähnlich ist, so werden sie sogleich in Verbindung mit demselben treten, und so wird also die Kraft, welche nothwendig ist, um ein Atom von seinem ursprünglichen Begleiter zu einem neuen, in seiner Nachbarschaft befindlichen überzuführen, sehr gering und die durch dieselbe geleistete Arbeit praktisch gleich Null sein, während, wenn die ursprünglich verbundenen Atome sich nicht in diesem Zustande der Unabhängigkeit befinden, die Anwendung einer Kraft von vielleicht unerreichbarer Grösse erforderlich sein würde, um sie auseinderzuziehen und sie zu veranlassen, ihre Begleiter zu wechseln. Atome in diesem Zustande erscheinen mithin geeignet zur Leitung des elektrischen Stromes und zur Bildung einer Grotthus'schen Kette, und wir finden in Folge dessen, dass gerade diejenigen Substanzen, welche sich in diesem Zustande befinden — diejenigen, welche den abnormen osmotischen Druck zeigen — Elektrolyte sind.

Ferner muss die elektrolytische Zersetzung, welche in einer gegebenen Zeit unter Anwendung einer gegebenen Kraft vor sich geht, der Anzahl der in dem gleichsam dissociirten Zustande befindlichen Moleküle, welche in einem gegebenen Moment vorhanden sind, direct proportional sein, und da der Ueberschuss des osmotischen Druckes über den normalen Werth gleichfalls der Zahl dieser Moleküle proportional ist, so folgt daraus, dass der osmotische Druck für schwache Lösungen, wenigstens jedenfalls annähernd, aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet werden kann. Kurz alle Berechnungen, welche stichhaltig sind unter der Annahme, dass die Atome im Molekül ab-

[1]) Brit. Assoc. Report 1890, 327.

solut unabhängig sind, werden auch dann stichhaltig sein, wenn man annimmt, sie befänden sich in dem hier beschriebenen Zustande.

Die praktische Unabhängigkeit der Atome von einander ist jedoch nach den entwickelten Ansichten nicht das Resultat einer Neigung derselben sich von einander zu trennen und mit »elektrischen« Ladungen von unbekannter Natur und unerklärlicher Herkunft zu vereinigen, indem das Wasser nur wie ein unthätiger leerer Raum wirkt, sondern sie ist directe Folge der Affinität der Substanz für Wasser; und wir können kaum ein stärkeres Argument zu Gunsten dessen, dass dies die wahre Ursache ist, haben, als den Umstand, dass Elektrolyte gerade die Substanzen sind, welche in der Regel sicherlich eine beträchtliche Affinität für Wasser besitzen, und welche sich mit demselben unter Bildung bestimmter Verbindungen vereinigen, während andererseits Nichtelektrolyte gerade diejenigen Substanzen sind, welche sich in der Regel nicht so verhalten.

Ich möchte darauf hinweisen, dass der Zustand, in welchem sich ein gelöstes Molekül der hier entwickelten Ansicht zu Folge befinden soll, genau derjenige Zustand ist, welcher nach Ansicht des Professor Lodge[1]) eine zufriedenstellende Erklärung für die Erscheinungen der Elektrolyse zu geben im Stande ist.

Da die Atome, welche ein Molekül bilden, in dem oben beschriebenen Zustande noch mit einer Kraft von beträchtlicher Grösse aneinander gefesselt sind, so können sie durch eine äussere Kraft wie z. B. durch eine geladene Elektrode nicht vollständig von einander getrennt werden, wenn nicht diese Kraft gleichfalls eine beträchtliche Grösse besitzt; in dem Raume einer Flüssigkeit, welche elektrolysirt wird, werden die Atome jedoch nicht in Freiheit gesetzt, sondern sie wechseln nur ihre Begleiter, und dieser Wechsel, welcher, wie wir annehmen müssen, continuirlich stattfindet selbst in einer Lösung, die sich unter normalen Bedingungen befindet, wird nur während der Elektrolyse gerichtet, sei es direct durch die Ladungen auf den Elektroden oder indirect durch die Atome, welche an den Elektroden aus den zersetzten Molekülen in Freiheit gesetzt werden.

Der Grad, bis zu welchem die Affinitätsladungen den einander berührenden Theilen zweier ein Molekül bildender Atome in der Nähe der Elektrode entzogen werden müssen, damit eine vollständige Zersetzung dieses Moleküls hervorgerufen wird, ebenso wie die verschiedenen Grade von Beweglichkeit der Ladungen auf verschiedenen Atomen, geben eine Erklärung für die Verschiedenheiten in der elektromotorischen Kraft, welche erforderlich ist, um in verschiedenen Fällen Elektrolyse zu veranlassen.

---

[1]) Brit. Assoc. Report 1887, 352.

Da die scheinbare Polarität verschiedener Atome gegen einander und auch gegen elektrische Kräfte nach den entwickelten Ansichten Verschiedenheiten in der Beweglichkeit der Ladungen auf den verschiedenen Atomen zugeschrieben wird, so folgt daraus, dass keine Elementarsubstanz (wo wir lediglich gleiche Atome haben) ein Elektrolyt sein kann, und folglich werden die gleichen Ionen, welche an den Elektroden in Freiheit gesetzt sind, sobald sie sich mit einander verbunden haben, der Wirkung der Elektroden entzogen und in dem gewöhnlichen Molecularzustand abgeschieden werden.

Es scheint mir auch wahrscheinlich, dass in einer Flüssigkeitsmasse, welche aus genau gleichen nichtelementaren Molekülen zusammengesetzt ist, keines derselben seine Residualaffinität durch seine Nachbarmoleküle hinreichend gesättigt hat, um die dasselbe bildenden Atome in jenen Zustand von Unabhängigkeit zu versetzen, welcher meiner Meinung nach für das Zustandekommen von elektrolytischer Leitfähigkeit nothwendig ist. Es ist richtig, dass homogene Flüssigkeiten in einzelnen Fällen Elektrolyte sind, aber wir müssen uns daran erinnern, dass das, was wir eine homogene Flüssigkeit nennen, sich in Wirklichkeit aus Molekülen zusammensetzt, die unter sehr verschiedenen Bedingungen der Temperatur und folglich auch der Beständigkeit stehen, und dass eine solche Flüssigkeit also weit davon entfernt ist, in Wirklichkeit homogen zu sein.

So sicher auch die Existenz eines Zusammenhanges zwischen elektrischen und chemischen Kräften scheinen mag, so macht doch unsere völlige Unkenntniss von der Natur der letzteren alle Vermuthungen in Betreff dieses Zusammenhanges nothwendigerweise vage und äusserst speculativ. In derartigen Fällen liefern jedoch Speculationen zuweilen fruchtbare Resultate, und es mag nicht ganz unnütz sein, die Aufmerksamkeit auf diejenigen Eigenschaften zu richten, welche geeignet erscheinen, eine Identität des Ursprungs der beiden in Rede stehenden Kräfte anzudeuten. Die chemische Affinität ist hier betrachtet worden als eine Kraft, die nach Art einer Ladung auf der Oberfläche der Atome haftet, diese Ladungen werden von der Materie angezogen, sie werden aber auch von einander auf moleculare Entfernungen hin angezogen, obgleich sie bei viel geringeren Entfernungen entweder eine gegenseitige abstossende Wirkung äussern oder von der Materie mit einer dergestalt gearteten Kraft angezogen werden mögen, dass dadurch dieselben Resultate hervorgerufen werden, welche eine gegenseitige Abstossung erzeugen würde. Solche Eigenschaften bei elektrischen Ladungen würden befähigt erscheinen, unter Annahme der Theorie von einem elektrischen Fluidum die meisten elektrischen Erscheinungen zu erklären. Die scheinbare Abstossung von gleichartig elektrisirten Körpern kann durch die Neigung der Ladungen, sich gleichmässig über die umgebende Materie zu vertheilen,

erklärt werden, eine Neigung, welche das Resultat der gegenseitigen Abstossung von an einander liegenden Theilen der Ladungen für einander oder von anderen Kräften (wie Anziehung für die Materie) ist, welche dieselbe Wirkung hervorrufen wie eine gegenseitige Abstossung, und diese gegenseitige Abstossung der Ladungen bei der unmittelbaren Berührung mit einander würde, selbst wenn sie eine reale und nicht nur scheinbare wäre, wie ich bereits oben erwähnt habe, keineswegs im Widerspruch mit der Vorstellung stehen, dass zwei Ladungen einander anziehen, wenn sie durch moleculare Entfernungen von einander getrennt sind. Die Möglichkeit, dass eine solche gegenseitige Anziehung bei diesen Entfernungen stattfindet, legt sogleich die Möglichkeit nahe, dass die elektrischen und die Affinitätsladungen in ihrer Art identisch seien, und eine solche Identität würde unsere Auffassung über die Art und Weise, in welcher Elektricität chemische Zersetzung hervorrufen kann, sehr vereinfachen.

Die Dissociationstheorie versucht nicht eine Erklärung irgend welcher Art dafür zu geben, warum gewisse Klassen von Substanzen Elektrolyte und warum andere Nichtelektrolyte sind, noch auch versucht sie zu erklären, warum Körper, welche, wenn sie in Wasser gelöst sind, Elektrolyte sind, in anderen Lösungsmitteln Nichtelektrolyte darstellen. Die entwickelte Theorie giebt sicherlich eine allgemeine Erklärung für diese Eigenthümlichkeiten. Körper, welche einen nur geringen Werth von Residualaffinität besitzen, werden, wenn sie als gelöste Substanzen wirken, nicht durch irgend welche Substanz in den gleichsam dissociirten Zustand versetzt werden, und wenn sie als Lösungsmittel fungiren, so werden sie in der Regel nicht im Stande sein, selbst diejenigen Substanzen, welche in wässriger Lösung Elektrolyte sind, zu veranlassen, den Zustand anzunehmen, welcher zur elektrischen Leitfähigkeit nothwendig ist. Nun finden wir als eine selbstverständliche Thatsache, dass die Klasse von Körpern, welche nicht als Elektrolyte bildende Lösungsmittel wirken, dieselbe ist wie die Klasse von Substanzen, die selbst Nichtelektrolyte sind.

Wir können ferner auf Grund unserer Ansichten einige Einsicht bezüglich der Erklärung erlangen, warum organische Körper diese Klasse der Nichtelektrolyte, unorganische Körper dagegen die der Elektrolyte bilden. Die hauptsächlichste Eigenthümlichkeit der Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen ist unzweifelhaft die Leichtigkeit, mit welcher dieselben sich in fast jedem Grade von Complexheit aufbauen lassen, ohne dass ein hinderlicher Grad von Unbeständigkeit der Verbindung zu Tage tritt, ausser wenn die verhältnissmässige Zahl der nicht aus Kohlenstoff bestehenden Atome im Molekül übermässig erhöht wird. Dies kann, worauf ich schon hingedeutet habe, eine Folge davon sein, dass die Affinität der Atome in solchen Verbindungen

fast vollständig gesättigt ist[1]), und wir brauchen uns nur vorzustellen, dass die Beweglichkeit der Ladungen auf den Kohlenstoffatomen eine sehr grosse ist, um eine Erklärung für diese vollständige Sättigung, für die Beständigkeit der Verbindung und für ihr verhältnissmässig unthätiges Verhalten als Lösungsmittel sowohl wie auch als gelöster Körper zu erhalten. Diejenigen kohlenstoffhaltigen Verbindungen, von denen wir erwarten sollten, dass sie den höchsten Werth von Residualaffinität entwickeln und daher in ihrem Verhalten den Elektrolyten am ähnlichsten sein werden, sind die, welche eine verhältnissmässig grosse Zahl von nicht aus Kohlenstoff bestehenden Atomen enthalten, besonders aber die, in welchen diese Atome indirect durch Vermittelung anderer nicht aus Kohlenstoff bestehender Atome mit dem Kohlenstoff verkettet sind; und es sind gerade solche Körper, speciell die Säuren, bei welchen wir finden, dass sie wie schwache Elektrolyte wirken und einen etwas abnormen osmotischen Druck geben.

Obgleich die Beweglichkeit der Affinitätsladungen auf den Kohlenstoffatomen grösser sein mag als bei den Atomen irgend einer anderen Substanz, so zeigen doch, wie ich schon angedeutet habe, die Ladungen auf diesen anderen Atomen in verschiedenen Fällen verschiedene Grade von Beweglichkeit, und wenn wir annehmen, dass die Beweglichkeit in der Regel grösser ist bei Substanzen, welche wie der Kohlenstoff Nichtmetalle sind, als bei den Metallen, so erhalten wir eine Erklärung dafür, wie es kommt, dass eine Anzahl von nichtmetallischen Atomen in einem Salz etc. zusammengefesselt bleibt und durch die Wirkung des Lösungsmittels nicht getrennt wird, während die metallischen Atome nicht in dieser Weise zusammenhaften, sondern jedes für sich als ein gesondertes Radical oder Ion wirkt. Die verhältnissmässig grosse Zahl von vergasbaren Metallen, welche einatomige gasförmige Moleküle bilden, im Vergleich mit der zweiatomigen Natur der nichtmetallischen Gase, begünstigt die Ansicht, dass die Beweglichkeit der Ladungen auf den metallischen Atomen geringer ist, als die auf den nichtmetallischen Atomen, und wenn das so ist, so werden die Moleküle, welche sich aus diesen Metallatomen zusammensetzen, eine beträchtliche Menge von Residualaffinität besitzen, welche sie in den Stand setzen wird, moleculare Verbindungen mit anderen Molekülen von einer ähnlichen Natur zu bilden. Die grosse Zahl von solchen Verbindungen, welche wir kennen, während andererseits moleculare Verbindungen von Nichtmetallen praktisch unbekannt sind, unterstützt die Schlussfolgerung, dass es sich in der That so verhält.

[1]) Atomic Valency, S. 17.

Da der Unterschied zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten hier mehr Unterschieden des Grades als der Art in den dieselben zusammensetzenden Atomen zugeschrieben wird, so sollten wir erwarten, dass die Grenzlinie zwischen den beiden Körperklassen keine absolut bestimmte sein werde, und sie scheint auch thatsächlich nicht so zu sein. Ebenso sollten wir erwarten, dass bei sehr grosser Verdünnung Nichtelektrolyte in einzelnen Fällen die Anzeichen eines abnorm grossen osmotischen Druckes zu geben beginnen werden; und auch hier haben neuere Arbeiten über solche Lösungen gezeigt, dass dies der Fall ist.

Die Erklärung, welche die auseinandergesetzten Ansichten für die Constanz der Neutralisationswärmen der Säuren und Alkalien geben, liegt auf der Hand. Vorausgesetzt, dass eine genügende Menge Wasser vorhanden ist, so haben wir die ganze Affinität z. B. von HR und M(OH) gesättigt, bevor sie mit einander gemischt sind, während wir nach ihrer Vermischung die gesammte Affinität von R und M vollständig gesättigt erhalten (was, wenn die Affinitätseinheiten, wie ich das glaube, in allen Fällen gleich sind, unabhängig wäre von der Natur von R und M), und an Stelle von gesättigtem H und OH erhalten wir stets ein Molekül Wasser, was auch immer die Natur der Säure oder des Alkalis sein mag, vorausgesetzt natürlich, dass sie solche Körper sind, welche vollständig mit einander reagiren, d. h. welche Salze bilden, die in Wasser nicht dissociirt werden. Unter vollkommenen Bedingungen wird daher die Summe der Resultate stets dieselbe sein.

Ich will erwähnen, dass ich in meiner früheren Besprechung der thermischen Erscheinungen bei der Neutralisation[1]) den Schluss zog, es sei die Affinität von nur einem der Salzradicale, welche durch das Wasser vollständig gesättigt werde, dies jedoch gründete sich auf die Ansicht, dass die Affinitätsladungen der Atome in verschiedenen Fällen von verschiedener Grösse seien; wenn sie, wie ich das jetzt glaube, alle gleich sind, so ist keine solche Einschränkung nothwendig.

Dass Neutralisation und Bildung eines Salzes überhaupt stattfindet, muss dem Umstande zugeschrieben werden, dass die Wärme, welche bei der Bildung des Wassermoleküls entwickelt wird, grösser ist als diejenige, welche bei der Bildung von Hydroxyl plus der theilweisen Sättigung der Residualaffinität dieses Hydroxyls und der vollständigen Sättigung von der des Wasserstoffatoms der Säure entwickelt wird. Die Thatsache, dass das Hydroxyl als eine einzige Einheit wirkt und nicht durch die Einwirkung des Wassers in zwei gleichsam unabhängige Atome aufgespalten wird, beweist nach den vorliegenden Ansichten, dass seine gesammte Residualaffinität nicht

[1]) Chem. Soc. Trans. 1887, 593.

durch das Wasser gesättigt wird, so dass die Atome in einem Wassermolekül leicht gesättigter sein können als die im Hydroxyl plus dem vollständig gesättigten Wasserstoff der Säure. Es sei bemerkt, dass Wasser wohl kaum als eine Verbindung von Hydroxyl mit Wasserstoff angesehen werden kann; wir haben keine Ursache, es anders anzusehen, denn als einen vollkommen symmetrischen Körper, in welchem die zwei Wasserstoffatome genau die gleiche Rolle spielen.

Die Anschauung, dass die Affinität zwischen den Atomen in irgend einem Molekül geschwächt werden muss durch die Verbindung dieses Moleküls mit einer andern Substanz, giebt uns sogleich eine einfache Erklärung jener zahlreichen Fälle, welche in letzter Zeit an das Licht gebracht worden sind, in denen zwei Substanzen, die in reinem Zustande nicht befähigt sind, mit einander in Reaction zu treten, diese Fähigkeit dennoch erlangen durch Einführung einer dritten Substanz (Wasser ist sehr oft diese erforderliche dritte Substanz), welche während der Reaction scheinbar unverändert bleibt. Diese dritte Substanz besitzt in jedem bis jetzt erforschten Falle, wie ich glaube, die Fähigkeit, mit einem der beiden Reagentien moleculare Verbindungen zu bilden und vermindert dadurch die Energie, mit welcher die Componenten dieses Reagens zusammengehalten werden. Ich bin der Meinung, dass die Ansichten betreffs der Natur von Lösungen, welche hier entwickelt worden sind, viel besitzen, was dieselben den Anhängern sowohl der chemischen als auch der Dissociationstheorie empfehlen muss. Sie befinden sich in vollständiger Uebereinstimmung mit der chemischen Theorie und mit allen Thatsachen, auf welchen dieselbe beruht, während sie mit der Dissociationstheorie so sehr im Einklang stehen, dass sie die Annehmbarkeit jeder Berechnung, welche auf der Vorstellung einer vollständigen Dissociation beruht, sichern und sogar kaum eine Aenderung der Bezeichnung in der Art und Weise, wie die Anhänger dieser Theorie die Thatsachen zum Ausdruck bringen, nothwendig machen; gleichzeitig schaffen sie die Nothwendigkeit bei Seite, diejenigen Theile der Dissociationstheorie zu acceptiren, welche selbst den stärksten Befürwortern derselben als Mangel erscheinen müssen; und es kommt noch hinzu, dass sie uns eine Erklärung für viele Thatsachen geben, welche bisher durch keine Theorie haben erklärt werden können.

590. Ferd. Tiemann: Zur Kenntniss der Amidoxime und Azoxime.

[VIII. Mittheilung.]

(Ueber Amidoxime aus Nitrilen von Oxysäuren.)

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCLXII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die der Salicylsäure, *m*-Oxybenzoësäure und *p*-Oxybenzoësäure entsprechenden Amidoxime haben A. Spilker[1]) sowie J. A. Miller[2]), A. Clemm jr.[3]) und W. Krone[4]) beschrieben und auch die wichtigsten Derivate derselben genau charakterisirt.

Vor einer Reihe von Jahren ist im hiesigen Laboratorium mit Hülfe der Chloroformreaction eine grössere Anzahl von Phenolaldehyden dargestellt worden. Zu dieser Zeit war es noch unbekannt, dass die Aldehyde mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin äusserst charakteristische Condensationsproducte liefern.

Ein Theil der betreffenden Aldehyde ist inzwischen von verschiedenen Chemikern in die entsprechenden Phenylhydrazone und Aldoxime umgewandelt worden. Von einem anderen Theile dieser Aldehyde sind die Phenylhydrazin- und besonders die Hydroxylamin-Abkömmlinge im Verlauf von Untersuchungen dargestellt worden, deren Ergebnisse die Herren E. Marcus, O. Goldbeck und E. Paschen in den folgenden drei Abhandlungen dargelegt haben.

Die Aldoxime der Phenolaldehyde gehen unter der Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid leicht in die den betreffenden Aldehyden entsprechenden acetoxylirten Nitrile über, welche sich durch Auflösen in verdünnten Alkalien leicht entacetyliren lassen.

Die so dargestellten Nitrile aromatischer Oxysäuren haben wiederholt als Ausgangsmaterial für die Darstellung der zugehörigen Amidoxime, welche ich der Kürze halber als Phenolamidoxime bezeichne, gedient.

Zu den Phenolamidoximen kann man auch — und zuweilen noch leichter — von den aromatischen Oxysäuren aus gelangen, indem man diese in Aethylester, die Aethylester in Amide, die Amide durch vorsichtiges Schmelzen mit Schwefelphosphor in Thioamide und die Thioamide entweder durch Destillation im luftverdünnten Raum zunächst in Nitrile oder durch directes Digeriren mit Hydroxylamin in

[1]) Diese Berichte XXII, 2767.
[2]) Diese Berichte XXII, 2799.
[3]) Diese Berichte XXIV, 826.
[4]) Diese Berichte XXIV, 834.

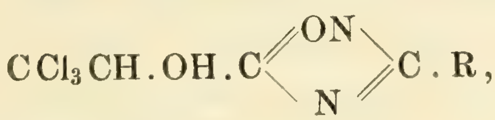
Amidoxime umwandelt. Bei den beiden zuletzt erwähnten Reactionen findet Abspaltung von Schwefelwasserstoff statt.

Die Phenolamidoxime verhalten sich im Allgemeinen analog den übrigen bis jetzt bekannten Amidoximen; sie geben indessen, wenn man sie in wässeriger Lösung mit Fehling'scher Lösung versetzt, in der Regel nicht einen schmutzig-braunen Kupferniederschlag, sondern bewirken, dass die Farbe der hinzugefügten alkalischen Kupferlösung von blau in grün umschlägt.

Ferner ist bemerkenswerth, dass durch einwerthige, organische Säureradicale der Wasserstoff der Oximidgruppe leichter als der Wasserstoff von Phenolhydroxylen in den Phenolamidoximen zu ersetzen ist. Dieser Verlauf der Reaction lässt sich unschwer durch Umwandlung der bezüglichen Phenolamidoximderivate in Phenolazoxime nachweisen.

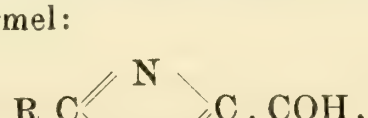
Von den Nitrilen der α-Oxysäuren ist bislang nur das Nitril der Mandelsäure in das zugehörige Amidoxim und zwar in Phenyloxäthenylamidoxim[1]), $C_6H_5CH.OHC:NOH.NH_2$, umgewandelt.

Mit den leicht zersetzlichen Nitrilen der aliphatischen α-Oxysäuren sind glatte Umsetzungen gewöhnlich nicht zu erzielen; aus diesem Grunde sind dieselben bisher der Einwirkung von Hydroxylamin nicht unterworfen worden. Leicht und in schönen Krystallen ist indessen das in diese Körperklasse gehörige Nitril der Trichlormilchsäure, $CCl_3CH.OH.CN$, zu erhalten. Herr Ernst Richter hat constatirt, dass dieses Nitril bei Einwirkung von Hydroxylamin mit nahezu quantitativer Ausbeute in das zugehörige Nitril, das β-Trichlor-α-oxypropenylamidoxim, $CCl_3CH.OH.C:NOH.NH_2$, übergeht, welches seinerseits glatt in Azoxime von der allgemeinen Formel:

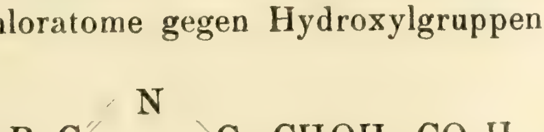


umgewandelt werden kann.

Aus diesen Azoximen sollten durch Abspaltung von Chloroform Azoxime von der Formel:



welche eine Aldehydgruppe am Azoximkern enthalten, oder durch Austausch der Chloratome gegen Hydroxylgruppen α-Oxysäuren von der Formel:



[1]) Fr. Gross, diese Berichte XVIII, 1074 und 2477.

darzustellen sein, welche letzteren bei der Einwirkung von Schwefelsäure in:



und Ameisensäure zerfallen müssten.

Die soeben erwähnten Versuche sollen nach dieser Richtung fortgesetzt werden.

---

591. Ernst Marcus: Ueber stickstoffhaltige Abkömmlinge einiger Dioxybenzaldehyde[1]).

[Aus dem Berl. Univers.-Laborat. DCCCLXIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die folgenden Versuche sind mit dem β-Resorcylaldehyd, Resorcendialdehyd, *o*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyd, Vanillin und Piperonal angestellt worden. Ich habe, soweit sie unbekannt waren, die Phenylhydrazone und Aldoxime dieser Aldehyde untersucht, die Aldoxime des β-Resorcylaldehyds, Vanillins und Piperonals in Nitrile umgewandelt und daraus die zugehörigen Amidoxime dargestellt.

β-Resorcylphenylhydrazon,

$$C_6H_3(CH:\overset{1}{N_2}HC_6H_5)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}H)$$

scheidet sich aus der heissen wässerigen Lösung des β-Resorcylaldehyds nach Zusatz von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat beim Erkalten in gelben, bei 158—159° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln aus, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid braun gefärbt wird.[2])

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{13}	156	68.42	68.18	—
H_{12}	12	5.26	5.54	—
N_2	28	12.28	—	—
O_2	32	14.04	—	12.49
	228	100.00		

---

[1]) Siehe auch E. Marcus, Inaugural-Dissertation, Berlin 1890.

[2]) Dieselbe Verbindung ist inzwischen auch von Rudolph, Ann. Chem. Pharm. 248, 105, dargestellt worden.

β-Resorcylaldoxim,

$C_6H_3(\overset{1}{C}H:NOH)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}H)$,

bildet weisse, bei 191⁰ schmelzende Nadeln, welche sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen und von Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden. Eisenchlorid ruft in Lösungen der Verbindung eine braunrothe Färbung, Fehling'sche Lösung einen grünen Niederschlag hervor. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_7	84	54.90	54.52	—
H_7	7	4.58	4.91	—
N	14	9.15	—	9.52
O_3	48	31.37	—	—
	153	100.00.		

Diacet-β-resorcylonitril,

$C_6H_3\cdot(\overset{1}{C}N)(OC\overset{2}{O}CH_3)(OC\overset{4}{O}CH_3)$,

bildet sich, wenn man β-Resorcylaldoxim mit Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Luftkühler erhitzt, und wird beim Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, bei 72⁰ schmelzenden Prismen erhalten, welche sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform lösen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	60.27	59.97	—
H_9	9	4.10	4.22	—
N	14	6.39	—	6.47
O_4	64	29.24	—	—
	219	100.00		

β-Resorcylonitril,

$C_6H_3(\overset{1}{C}N)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}H)$,

entsteht bei dem Verseifen des Diacet-β-resorcylonitrils mit verdünnter Alkalilauge und wird durch Fällen seiner ätherischen Lösung mit Ligroïn gereinigt. Die gut krystallisirte Verbindung schmilzt bei 175⁰ und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und giebt mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung eine rothe Farbenreaction.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_7	84	62.22	61.96	—
H_5	5	3.70	3.87	—
N	14	10.37	—	10.17
O_2	32	23.71	—	—
	135	100.00.		

β-Resorcenylamidoxim,

$$C_6H_3(C:\overset{1}{N}OH.NH_2)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}H),$$

entsteht aus dem vorstehenden Nitril, wenn man darauf bei gewöhnlicher Temperatur Hydroxylamin 6 bis 8 Tage einwirken lässt. Das Amidoxim lässt sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Krystallen gewinnen, welche sich bei 160° bräunen und bei 166° schmelzen. Das β-Resorcenylamidoxim löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, die wässerige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung und wird durch Eisenchlorid braun gefärbt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_7	84	50.00	49.75	—
H_8	8	4.76	4.82	—
N_2	28	16.67	—	16.42
O_3	48	28.57	—	—
	168	100.00.		

Resorcendiphenyldihydrazon,

$$C_6H_2.(CH.\overset{1}{N_2}HC_6H_5)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}H)(CH.\overset{6}{N_2}HC_6H_5).$$

Der Resorcendialdehyd giebt mit salzsaurem Phenylhydrazin bei Zusatz von Natriumacetat leicht ein Diphenyldihydrazon, welches aus Alkohol in durchsichtigen, bei 230° schmelzenden Nadeln krystallisirt.[1]) Dasselbe löst sich leicht in Benzol und Aether, schwer in Alkohol und gar nicht in Wasser. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{20}	240	69.36	69.11	—
H_{18}	18	5.20	5.53	—
N_4	56	16.19	—	16.48
O_2	32	9.25	—	—
	346	100.00		

Resorcendialdoxim,

$$C_6H_2(CH:\overset{1}{N}OH)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}H)(CH:\overset{6}{N}OH).$$

Das aus dem Resorcendialdehyd dargestellte Dialdoxim bildet weisse, bei 209° schmelzende Krystalle, welche sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalilauge, schwer in Wasser. In seiner wässerigen Lösung wird durch Eisenchlorid eine schwarze, durch Kupfersulfat eine blaue Fällung hervorgerufen.

---

[1]) Dieselbe Verbindung ist inzwischen von Rudolph, Ann. Chem. Pharm. 248, 106, dargestellt worden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	48.98	48.74	—
H_8	8	4.08	4.53	—
N_2	28	14.29	—	14.51
O_4	64	32.65	—	—
	196	100.00		

o-Methoxy-*p*-oxybenzphenylhydrazon,

$$C_6H_2(CH:\overset{1}{N}_2HC_6H_5)(O\overset{2}{C}H_3)(\overset{4}{O}H).$$

Der *o*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyd, ein Monomethylderivat des β-Resorcylaldehyds, lässt sich mit Hülfe der Chloroformreaction leicht aus Monomethylresorcin bereiten. Das Phenylhydrazon des *o*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyds, aus dem Aldehyd direct mit Phenylhydrazin dargestellt, bildet eine gelbe, krystallinische Masse, welche durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wird. Der Körper schmilzt bei 151—152°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, aber nicht in Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{14}	168	69.42	69.38	—
H_{14}	14	5.79	6.05	—
N_2	28	11.57	—	11.66
O_2	32	13.22	—	—
	242	100.00		

o-Methoxy-*p*-oxybenzaldoxim,

$$C_7H_3(CH:\overset{1}{N}OH)(O\overset{2}{C}H_3)(\overset{4}{O}H).$$

Das Aldoxim des *o*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyds schmilzt bei 171°, löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Natronlauge und wird in Lösungen durch Eisenchlorid braunroth gefärbt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	57.49	57.50	—
H_9	9	5.39	5.83	—
N	14	8.38	—	8.56
O_3	32	28.74	—	—
	167	100.00		

Das Vanillinaldoxim:

$C_6H_3(CH:\overset{1}{N}OH)(O\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{O}H)$ ist bereits von B. Lach[1]) dargestellt worden; es schmilzt bei 117°. Durch Erhitzen mit Essigsäureandydrid am Luftkühler wird das Vanillinaldoxim umgewandelt in:

Acetvanillonitril,

$$C_6H_3(\overset{1}{C}N)(O\overset{3}{C}H_3)(OC\overset{4}{O}CH_3).$$

Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in weissen, bei 110° schmelzenden Nadeln gewonnen. Es löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	62.83	63.13	—
H_9	9	4.71	5.07	—
N	14	7.33	—	7.62
O_3	48	25.13	—	—
	191	100.00		

Vanillonitril,

$$C_6H_3(\overset{1}{C}N)(O\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{O}H).$$

Das Acetvanillonitril geht bei dem Auflösen in verdünnter Kalilauge in Vanillonitril über. Es empfiehlt sich, dabei jede Temperaturerhöhung zu vermeiden. Das durch Schwefelsäure aus der alkalischen Lösung in Freiheit gesetzte Vanillonitril wird in Aether aufgenommen und durch Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus heissem Wasser in weissen bei 87° schmelzenden Nadeln erhalten. Es ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung des Vanillonitrils eine blaue Färbung hervor; erhitzt man die Flüssigkeit unter Zusatz von etwas mehr Eisenchlorid, so scheidet sich unter Verfärbung eine krystallinische Substanz, voraussichtlich Dehydrodivanillonitril ab. Gegen Eisenchlorid verhält sich mithin das Vanillonitril wie Vanillin[2]) und Acetovanillon[3]), Vanillinsäure giebt dagegen diese Reaction nicht.

Der Geruch des Acetvanillonitrils und des Vanillonitrils ist nicht sehr stark, erinnert aber an den des Vanillins.

---

1) Diese Berichte XVI, 1788.

2) Tiemann, diese Berichte XVIII, 3493.

3) Tiemann, diese Berichte XXIV, 2860.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	64.43	64.51	—
H_7	7	4.70	5.04	—
N	14	9.39	—	9.57
O_2	32	21.48	—	—
	149	100.00		

Vanillenylamidoxim,

$$C_6H_3(\overset{1}{C:NOH}.NH_2)(O\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{H}).$$

Um das Vanillonitril glatt in das zugehörige Amidoxim umzuwandeln, ist es nothwendig, von ganz reinem Nitril auszugehen und dasselbe ca. 15 Stunden in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin bei 60—80° zu digeriren. Das nach vorsichtigem Verdampfen des Alkohols beim Ausziehen des Rückstandes mit Aether resultirende Amidoxim ist ein Oel, welches nach einigen Tagen zu Nadeln erstarrt. Man wäscht mit wenig Aether und kocht mit Benzol aus. Die Verbindung bleibt dabei analysenrein zurück. Sie lässt sich nur schwierig umkrystallisiren; aus Wasser erhält man Prismen, welche unter 100° schmelzen.

Das Vanillenylamidoxim löst sich ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol, Salzsäure und Natronlauge, schwer in Aether und nicht in Benzol. In seiner wässerigen Lösung ruft Eisenchlorid eine rothviolette und Fehling'sche Lösung eine grüne Färbung hervor.

Das Vanillenylamidoxim liefert ein gut krystallisirendes Chlorhydrat.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	52.75	52.79	—
H_{10}	10	5.49	5.84	—
N_2	28	15.39	—	15.37
O_3	48	26.37	—	—
	182	100.00		

Piperonalphenylhydrazon [1]),

$$CH_2<\begin{matrix}(3)\,O\\(4)\,O\end{matrix}>C_6H_3\overset{(1)}{C}H\,.\,N_2HC_6H_5.$$

Das auf bekannte Weise dargestellte Phenylhydrazon des Piperonals krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, welche sich an der

[1]) Diese Verbindung ist inzwischen auch von Rudolph (Ann. Chem. Pharm. 248, 104) dargestellt worden, welcher ihren Schmelzpunkt bei 102—103° angiebt.

Luft roth färben und bei 100° schmelzen. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ebenso in kalter Salzsäure, und wird aus dieser Lösung durch Natronlauge unverändert wieder gefällt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{14}	168	70.00	70.17	—
H_{12}	12	5.00	5.15	—
N_2	28	11.67	—	11.53
O_2	32	13.33	—	—
	240	100.00		

Piperonalaldoxim,

$$CH_2{<}^{(3)\,O}_{(4)\,O}{>}C_6H_3\,.\,\overset{(1)}{C}H:NOH,$$

scheidet sich nach kurzer Zeit nahezu quantitativ aus, wenn man in verdünnt alkoholischer Lösung äquimolekulare Mengen von Piperonal und Hydroxylamin zusammenbringt. Es krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln, welche bei 110° schmelzen, und löst sich leicht auch in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	58.18	58.35	—
H_7	7	4.24	4.59	—
N	14	8.49	—	8.54
O_3	48	29.09	—	—
	165	100.00		

Piperonylsäurenitril,

$$CH_2{<}^{(3)\,O}_{(4)\,O}{>}C_6H_3\,.\,\overset{(1)}{C}N,$$

wird durch zweistündiges Erhitzen des Piperonalaldoxims mit Essigsäureanhydrid am Luftkühler erhalten und scheidet sich in glänzenden weissen Nadeln aus, wenn man die erhitzte Flüssigkeit in Sodalösung giesst. Das Piperonylsäurenitril lässt sich aus Wasser umkrystallisiren, schmilzt bei 95° und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	65.31	65.05	—
H_5	5	3.40	3.76	—
N	14	9.52	—	9.66
O_2	32	21.77	—	—
	147	100.00		

Piperonenylamidoxim,

$$CH_2<^{(3)\,O}_{(4)\,O}>C_6H_3\,.\,\overset{(1)}{C}:NOH\,.\,NH_2.$$

Das Piperonylsäurenitril wird in alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von ca. 60° durch Hydroxylamin leicht und vollständig in das zugehörige Amidoxim umgewandelt. Das Piperonenylamidoxim schmilzt bei 151°, löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, ebenso in Alkalien und Säuren.

Elementaranalyse:

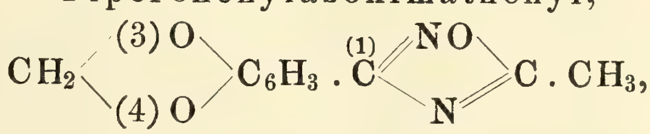
	Theorie		Versuch	
C_8	96	53.33	53.69	—
H_8	8	6.44	4.64	—
N_2	28	15.56	—	15.44
O_3	48	26.67	—	—
	180	100.00		

Das Chlorhydrat des Piperonenylamidoxims wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung des Amidoxims am leichtesten rein und zwar in Form einer lockeren, weissen Krystallmasse erhalten, welche bei 193° schmilzt.

Chlorbestimmung:

Ber. für $C_9H_8N_2O_3$, HCl		Gefunden
Cl	16.39	16.53 pCt.

Piperonenylazoximäthenyl,



bildet sich bei dem Erhitzen des Piperonenylamidoxims mit Essigsäureanhydrid am Luftkühler und wird beim Eingiessen des erhitzten Gemisches in Sodalösung alsbald in Krystallen erhalten. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 110°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	58.82	59.11	—
H_8	8	3.92	4.30	—
N_2	28	13.73	—	13.76
O_3	48	23.43	—	—
	204	100.00		

592. Otto Goldbeck: Zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Abkömmlinge der *p*-Homosalicylsäure [1]).

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Als Ausgangsmaterial zu nachstehender Arbeit diente einerseits der *p*-Homosalicylaldehyd, der mittelst der Chloroformreaction aus *p*-Kresol dargestellt wurde [2]). Derselbe wurde nach dem Verfahren von Lach [3]) in das *p*-Homosalicylaldoxim und alsdann in bekannter Weise in das entsprechende Nitril [4]) übergeführt. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Nitril sollte alsdann das entsprechende Amidoxim dargestellt werden. Da aber die Ausbeuten an *p*-Homosalicylaldehyd nur gering waren, suchte ich auf einem anderen Wege dasselbe Ziel zu erreichen. Ich führte zu dem Ende den Aethylester der *p*-Homosalicylsäure in das Amid derselben und dieses durch Schmelzen mit Phosphorpentasulfid in das entsprechende Thioamid über. Letzteres lieferte alsdann bei der Destillation das Nitril der *p*-Homosalicylsäure und bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat das entsprechende Amidoxim.

p-Homosalicylaldoxim,

$$C_6H_3(\overset{4}{O}H)(\overset{1}{C}H_3)\overset{3}{C}H:NOH.$$

p-Homosalicylaldehyd wurde in Alkohol gelöst und mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge krystallisirter Soda, beide in concentrirter wässeriger Lösung, gemengt und über 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Beim Verdampfen des Alkohols schied sich ein Oel aus, das beim Erkalten zu schönen, langen, weissen Nadeln erstarrte. Dieselben waren leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroïn und kaltem Wasser. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, schmolzen sie bei 105°.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_8	96	63.57	63.29	—
H_9	9	5.96	6.14	—
N	14	9.27	—	8.95
O_2	32	21.19	—	—
	151	100.00.		

[1]) Siehe auch O. Goldbeck, Inaugural-Dissertation. Berlin 1891.

[2]) Tiemann und Schotten, diese Berichte XI, 770.

[3]) Diese Berichte XVI, 1785.

[4]) Diese Berichte XVII, 1572.

Das *p*-Homosalicylaldoxim giebt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Färbung.

Acetyl-*p*-Homosalicylsäurenitril,

$$C_6H_3(\overset{4}{O}C_2H_3O)(\overset{1}{C}H_3)\overset{3}{C}N.$$

Das *p*-Homosalicylaldoxim wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde durch Wasser zerstört und die gebildete Essigsäure durch Sodalösung neutralisirt. Das entstandene Acetyl-*p*-Homosalicylsäurenitril wurde in Aether aufgenommen und hinterblieb beim Verdunsten desselben in schönen Krystallen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Chloroform und heissem Ligroïn, schwer löslich in Wasser. Durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn gereïnigt, schmilzt es bei 56—57°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	120	68.57	68.59	—
H_9	9	5.14	5.23	—
O_2	32	18.28	—	—
N	14	8.00	—	8.37
	175	100.00.		

In Natronlauge löst sich das Acetyl-*p*-Homosalicylsäurenitril beim Erwärmen und geht dabei unter Abspaltung von Essigsäure in das später abzuhandelnde *p*-Homosalicylsäurenitril über.

p-Homosalicylamid,

$$C_6H_3(\overset{4}{O}H)\overset{1}{C}H_3)\overset{3}{C}ONH_2.$$

Die *p*-Homosalicylsäure wurde mittelst Alkohols und gasförmiger Salzsäure in den Aethylester übergeführt, welchen zuerst Ihle[1]) dargestellt und welcher eine farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige, sonst aber nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch bildet. Dieser wurde alsdann mit den drei- bis vierfachen Gewichtstheilen concentrirten wässerigen Ammoniaks im Einschlussrohr bei 100° erhitzt. Bis zur vollständigen Umwandlung des Esters ist 16—20stündiges Erhitzen nothwendig. Durch Eindampfen wurde das überschüssige Ammoniak sowie der gebildete Alkohol entfernt, und so das *p*-Homosalicylamid in braun gefärbten Blättchen erhalten. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Chloroform, noch schwerer in Wasser. Zur Reinigung wurde es in Alkohol auf-

[1]) Journal für prakt. Chem. 14, 455.

genommen und mit Thierkohle aufgekocht. Der Alkohol wurde nach dem Abfiltriren unter Zusatz von heissem Wasser verdampft, und schied sich so die oben genannte Verbindung in schönen, weissen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 177—178° lag.

Das *p*-Homosalicylamid löste sich leicht in Alkalien, aus welcher Lösung es durch Säuren wieder gefällt werden konnte. Mit Eisenchlorid giebt es in wässeriger Lösung eine schöne, dunkelviolette Färbung, mit Kupfersulfat und Silbernitrat zeigt es keine Reaction.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_8	96	63.57	63.51	—
H_9	9	5.96	6.35	—
N	14	9.27	—	9.52
O_2	32	21.19	—	—
	151	100.00.		

p-Homosalicylthioamid,

$$C_6H_3(\overset{4}{O}H)(\overset{1}{C}H_3)\overset{3}{C}SNH_2.$$

Gleiche Gewichtstheile *p*-Homosalicylamid und Phosphorpentasulfid wurden innig gemischt in völlig trockenem Zustande in einer Porzellanschale auf freier Flamme geschmolzen. Man muss darauf Bedacht nehmen, die Temperatur möglichst niedrig zu halten, da sonst unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff das *p*-Homosalicylthioamid in das *p*-Homosalicylsäurenitril übergeführt wird. Andererseits muss die Masse vollständig in Fluss kommen, da sonst die Reinheit des Präparates durch unverändertes *p*-Homosalicylamid zu sehr beeinträchtigt wird.

Die rothbraune Schmelze wird in siedendem Alkohol aufgenommen, und die Lösung sofort in die zwanzigfache Menge heissen Wassers filtrirt. Es scheidet sich dabei eine rothbraune Masse aus, die abfiltrirt werden muss, während die Flüssigkeit noch heiss ist. Beim Erkalten des Filtrats fällt das *p*-Homosalicylthioamid aus. Grössere Mengen gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlauge.

Das *p*-Homosalicylthioamid ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und heissem Wasser. Ferner löst es sich in Alkalien und wird aus der Lösung durch Säuren unverändert gefällt. Nach sehr häufigem Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol, sowie Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn, schmolz es bei 126—127°. Doch konnte es nicht völlig frei von unverändertem *p*-Homosalicylamid erhalten werden, weshalb auch die Analysen nicht völlig correcte Zahlen lieferten.

Mit Eisenchlorid giebt es eine dunkelviolette Färbung, mit Kupfersulfat einen grünen Niederschlag, der beim Erhitzen schwarz wird, mit Silbernitrat einen rothbraunen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_8	96	57.48	58.41	—	—
H_9	9	5.38	5.99	—	—
O	16	9.58	—	—	—
N	14	8.38	—	8.84	—
S	32	19.16	—	—	18.49
	167	100.00			

p-Homosalicylsäurenitril,

$$C_6H_3(\overset{4}{O}H)(\overset{1}{C}H_3)\overset{3}{C}N.$$

Das *p*-Homosalicylthioamid wurde in einem Fractionirkolben unter Anwendung einer gut saugenden Wasserstrahlpumpe erhitzt. Es erfolgte unter lebhaftem Aufschäumen Abspaltung von Schwefelwasserstoff, während bei weiterem Erhitzen *p*-Homosalicylsäurenitril als gelbes Oel überging, das in der Vorlage bald erstarrte. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Ligroïn. In heissem Wasser schmilzt es und löst sich darin auf, doch konnte es nicht daraus umkrystallisirt werden. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn, sowie durch öfteres Umkrystallisiren aus heisser concentrirter Benzollösung wurde es analysenrein erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 100—101°.

In Alkalien ist das *p*-Homosalicylsäurenitril leicht löslich und kann durch Säuren wieder aus der Lösung gefällt werden. Bei längerem Kochen mit Alkalien geht es unter Ammoniakentwickelung in die *p*-Homosalicylsäure über, die an ihrem Schmelzpunkt, ihrer Reaction mit Eisenchlorid, ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrer Krystallform erkannt wurde. Die wässerige Lösung des Nitrils giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blau-violette Färbung, mit Kupfersulfat und Silbernitrat keine Reaction.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_9	96	72.18	72.38	—
H_7	7	5.26	5.43	—
O	16	12.03	—	—
N	74	10.50	—	10.76
	133	100.00.		

p-Homosalicenylamidoxim,

$$C_6H_3\overset{4}{(OH)}\overset{1}{(CH_3)}\overset{3}{C}\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}.$$

15 Theile *p*-Homosalicylsäurethioamid wurden in Alkohol gelöst und mit 8 Theilen Hydroxylaminchlorhydrat und 16.5 Theilen krystallisirter Soda, beide in möglichst concentrirter wässeriger Lösung, gemischt und am Rückflusskühler so lange gekocht, bis die anfangs sehr lebhafte Schwefelwasserstoffentwickelung aufhörte. Dieses ist nach Verlauf von 3—4 Stunden erreicht. Alsdann säuert man mit Salzsäure stark an, verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade und filtrirt nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen Verunreinigungen, die hauptsächlich aus *p*-Homosalicylamid bestehen, ab. Sodann neutralisirt man das Filtrat mit Natriumcarbonat, wobei das *p*-Homosalicenylamidoxim ausfällt.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, heissem Wasser, Chloroform und Benzol. Aus den beiden letzteren Lösungen kann es durch Ligroïn gefällt werden. Schwerer löslich ist es in kaltem Wasser.

Man reinigt es, indem man es öfters in stark verdünnter Salzsäure löst und mit Natriumcarbonat fällt, dann wiederholt aus heissem Benzol umkrystallisirt. Aus letzterem krystallisirt es in schönen, blättrigen Krystallen, aus heissem Wasser in fächerförmig gruppirten Nadeln. In reinem Zustande schmilzt es bei 123—124°.

In wässeriger Lösung giebt es mit Eisenchlorid eine kirschrothe bis röthlich-violette Färbung, mit Kupfersulfat ein hellgrünes Kupfersalz, mit Fehling'scher Lösung keinen Niederschlag. Das salzsaure Salz des Amidoxims, dargestellt durch Eindampfen der Lösung des letzteren in Salzsäure, schmilzt bei 215° unter Zersetzung.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_8	96	57.83	57.97	—
H_{10}	10	6.02	6.50	—
O_2	32	19.27	—	—
N_2	28	16.86	—	16.81
	166	100.00.		

Zur weiteren Charakterisirung des *p*-Homosalicenylamidoxims wurden folgende Derivate desselben dargestellt:

Benzoyl-*p*-homosalicenylamidoxim,

$$C_6H_3\overset{1}{(CH_3)}\overset{4}{(OH)}\overset{3}{C}\begin{matrix}\diagup NOCOC_6H_5 \\ \diagdown NH_2\end{matrix}.$$

1 Mol. Amidoxim wurde mit 1 Mol. Benzoylchlorid in einer Schale innig zusammengerieben, wobei eine schwache Wärmeent-

wickelung beobachtet werden konnte. Die fein zerriebene Masse blieb alsdann, mit Wasser übergossen, kurze Zeit in mässiger Wärme stehen. Die dabei aus unverändertem Benzoylchlorid entstandene Benzoësäure wurde durch Waschen mit verdünntem Ammoniak entfernt, und so das Benzoyl-*p*-Homosalicenylamidoxim als weisser pulveriger Körper erhalten.

Derselbe löst sich garnicht in Wasser und Ligroïn, schwer in Alkohol, Aether, Benzol, etwas leichter in Chloroform, am leichtesten in Aceton. Durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser, sowie Umkrystallisiren aus heisser Acetonlösung werden schöne, blätterige Krystalle, die bei 181—182° schmelzen, gewonnen.

Das Benzoyl-*p*-homosalicenylamidoxim löst sich in Alkalien in der Kälte nur sehr allmählich, schneller beim Erhitzen. In Säuren ist es unlöslich. Die Lösung in Aceton und ebenso in Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, mit Kupfersulfat keine Reaction.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{15}	180	66.66	66.35	—
H_{14}	14	5.18	5.44	—
O_3	48	17.77	—	—
N_2	28	10.37	—	10.80
	270	100.00.		

Dass die Benzoylgruppe den Wasserstoff der Oximidgruppe und nicht des Phenolhydroxyls ersetzt, erhellt daraus, dass das Benzoyl-*p*-homosalicenylamidoxim beim Behandeln mit Wasserdämpfen allmählich in das entsprechende Azoxim übergeführt wird.

p-Homosalicenylazoximbenzenyl,

$$C_6H_3(\overset{4}{O}H)(\overset{3}{C}H_3)\overset{1}{C}\begin{matrix}\diagup N.O \diagdown \\ \diagdown N = \diagup\end{matrix}C.C_6H_5.$$

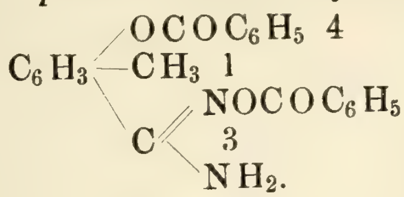
Die Umwandlung des Benzoyl-*p*-homosalicenylamidoxims in das entsprechende Azoxim beim Behandeln mit Wasserdämpfen oder beim Kochen mit Wasser geht nur sehr langsam vor sich. Etwas beschleunigen lässt sich der Process dadurch, dass man im Einschlussrohr bei 100° erwärmt. Man trennt das gebildete Azoxim von unverändertem Benzoyl-*p*-homosalicenylamidoxim durch Uebertreiben des ersteren im Dampfstrom und gewinnt auf diese Weise ein schwach gelblich gefärbtes Product, das zur Reinigung in absolutem Alkohol aufgenommen wird. Die Lösung wird mit Thierkohle aufgekocht und sofort in heisses Wasser filtrirt, wobei das Azoxim sich in Form eines weissen, flockigen Niederschlages ausscheidet.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Auch von Alkalien wird es aufgenommen und kann durch Säuren wieder gefällt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 151°. In alkoholischer Lösung giebt es mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, mit Kupfersulfat und Silbernitrat keine Reaction.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{15}	180	71.42	71.16	—
H_{12}	12	4.76	5.03	—
O_2	32	12.69	—	—
N_2	28	11.11	—	11.34
	252	100.00.		

Dibenzoyl-*p*-Homosalicenylamidoxim,



Das Dibenzoyl-*p*-homosalicenylamidoxim wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt, indem ein Mol. Amidoxim in der berechneten Menge Kalilauge gelöst und etwas mehr als 2 Mol. Benzoylchlorid unter stetigem Schütteln zugefügt wurden. Es schied sich sofort ein weisser, körniger Niederschlag aus, der mit wenig Ammoniak versetzt, einige Stunden stehen blieb, um die aus überschüssigem Benzoylchlorid gebildete Benzoësäure in Lösung zu bringen. Derselbe war leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Durch mehrmahliges Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser und schliessliches Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt, zeigte er den Schmelzpunkt 143°.

Das Dibenzoyl-*p*-homosalicenylamidoxim fällt aus heisser Benzollösung beim Erkalten in schweren Körnern aus. In alkoholischer Lösung giebt es mit Eisenchlorid keine Färbung mehr, ebenso wenig mit Kupfersulfat ein Salz.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{22}	264	70.58	70.39	—
H_{18}	18	4.81	5.19	—
O_4	64	17.11	—	—
N_2	28	7.48	—	7.77
	374	100.00.		

Acetyl-*p*-Homosalicenylamidoxim,

$$C_6H_3(\overset{4}{O}H)(\overset{1}{C}H_3)\overset{3}{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NOCOCH_3}{\diagdown NH_2}.$$

Gleiche Mol. Amidoxim und Essigsäureanhydrid werden unter Vermeidung jeder erheblichen Wärmeentwickelung innig zusammengerieben. Nach Beendigung der Reaction wird die Masse mit Wasser übergossen und auf einem Filter gesammelt. Man gewinnt auf diese Weise eine weisse, krystallinische Substanz, die leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, in Wasser dagegen nicht löslich ist. Ebenso wird sie leicht von verdünnten Säuren und von Alkalien aufgenommen.

Beim Umkrystallisiren aus heissem Benzol fiel die Verbindung in schönen Blättchen aus, die bei 148—149° schmolzen.

In verdünnt alkoholischer Lösung giebt dieselbe mit Eisenchlorid eine violette Färbung, mit Kupfer- und Bleisalzen dagegen keine Reaction.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	120	57.69	57.64	—
H_{12}	12	5.77	6.12	—
O_3	48	23.08	—	—
N_2	28	13.46	—	13.87
	208	100.00		

Auch hier gelang der Nachweis, dass die Acetylgruppe das Wasserstoffatom der Oximidgruppe und nicht des Phenolhydroxyls ersetzt hatte durch Ueberführung des Acetyl-*p*-homosalicenylamidoxims in das entsprechende Azoxim.

p-Homosalicenylazoximäthenyl.

$$C_6H_3\,(\overset{4}{O}H)\,(\overset{1}{C}H_3)\,\overset{3}{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown\; N \;\diagup}C\,.\,CH_3$$

Weder durch anhaltendes Kochen mit Wasser noch mit Kalilauge gelang die Ueberführung des Acetyl-*p*-homosalicenylamidoxims in das entsprechende Azoxim. Dagegen ging die Bildung desselben beim Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohr ganz glatt vor sich. Schneller stellt man das Azoxim durch kurzes Kochen des Amidoxims mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler dar. In beiden Fällen schied sich ein braun gefärbtes Oel aus, das selbst nach tagelangem Stehen unter der Luftpumpe nicht fest wurde. Wiederholte Lösung in Alkohol und Aufkochen mit Thierkohle brachten kein besseres Resultat. Da-

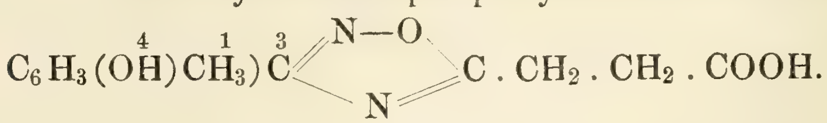
gegen wurde das Azoxim durch Uebertreiben im Dampfstrom sofort in schönen, weissen Flocken erhalten, die in Aether aufgenommen wurden. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieben feste, prismenartige Krystalle, die bei 45° schmolzen. Der Körper war leicht löslich in Alkalien, Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren.

In alkoholischer Lösung giebt das Azoxim mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, mit Kupfersulfat einen rothbraunen Niederschlag, mit Bleiacetat keine Reaction.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	120	63.15	63.38	—
H_{10}	10	5.26	5.68	—
O_2	32	16.84	—	—
N_2	28	14.74	—	14.58
	190	100.00.		

p-Homosalicenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure,



Ein inniges Gemenge von 1 Molekül Amidoxim mit 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid wurde im Schwefelsäurebade bei ca. 115° so lange erhitzt, bis die ganze Masse in ruhigen Fluss gekommen war. Dieses war nach ca. 3/4 Stunden erreicht. Nach dem Erkalten hinterblieb eine spröde, rothbraune Schmelze, die in heisser Natronlauge aufgenommen wurde. Die Lösung wurde mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und alsdann mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben hinterblieb eine braun gefärbte Masse. Dieselbe wurde in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle aufgekocht und nach dem Abfiltriren mit Wasser versetzt, wobei die oben bezeichnete Verbindung in feinen, schön weissen Nadeln ausfiel.

Sie schmilzt bei 103°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, heissem Wasser, schwerer in Chloroform und kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{12}	144	58.06	57.73	—
H_{12}	12	4.84	5.29	—
O_4	64	25.80	—	—
N_2	28	11.29	—	11.77
	248	100.00		

Die wässerige Lösung der *p*-Homosalicenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure giebt mit Baryum-, Calcium und Kupfersalzlösungen keine Fällung, mit Eisenchlorid eine schöne violette Färbung. Mit Silbernitrat fällt auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak ein weisses, krystallinisches Silbersalz, das in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist.

---

593. Ernst Paschen: Ueber Derivate des *o*-Homosalicylaldehyds und des *o*-Homo-*p*-oxybenzaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die beiden aus dem *o*-Kresol darstellbaren isomeren Oxytoluylaldehyde sind bis jetzt noch nicht näher untersucht worden.

Ausser den von Barbier[1]) dargestellten Acetaten derselben und dem von Schotten[2]) beschriebenen *o*-Nitro-*o*-homoparoxybenzaldehyd sind noch keine weiteren Derivate dieser Körper bekannt.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann habe ich es daher unternommen, diese Aldehyde durch eine Reihe von Umwandlungsproducten näher zu charakterisiren.

Bei der Darstellung der beiden Aldehyde bin ich im Wesentlichen der von Tiemann und Schotten[3]) gegebenen Vorschrift gefolgt.

Umwandlungsproducte des o-Homosalicylaldehyds.

o-Homosalicylphenylhydrazon,

$$C_6H_3\overset{2}{OH}\overset{1}{CH_3}\overset{3}{CH} : N_2HC_6H_5.$$

Den *o*-Homosalicylaldehyd unterwarf ich zunächst nach dem von Emil Fischer[4]) angegebenen Verfahren der Einwirkung von Phenylhydrazin.

Es diente hierbei folgende Lösung als Reagens.

12 g reines, salzsaures Phenylhydrazin wurden mit 18 g krystallisirtem Natriumacetat in 150 ccm Wasser gelöst. Diese farblose Flüssig-

---

[1]) Diese Berichte XIII, 435.

[2]) Diese Berichte XI, 789.

[3]) Diese Berichte XI, 767.

[4]) Diese Berichte XVII, 572.

keit wurde zu dem in Alkohol gelösten Aldehyd in geringem Ueberschuss gefügt, worauf sich das gebildete *o*-Homosalicylphenylhydrazon sofort als blätterig krystallinischer Niederschlag ausschied.

Von den anhaftenden färbenden Verunreinigungen war der Körper nur schwer durch häufiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle zu befreien. Aus absolut alkoholischer Lösung erhielt ich die Verbindung in Form von weissen, rhombischen Tafeln, die bei 95° schmolzen und sich an der Luft bald wieder grünlich färbten.

Das *o*-Homosalicylphenylhydrazon ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in heissem Wasser und unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{14}	168	74.34	74.11	—
H_{14}	14	6.20	6.36	—
N_2	28	12.39	—	12.62
O	16	7.07	—	—
	226	100.00.		

o-Homosalicylaldoxim, $C_6H_3\overset{2}{OH}\overset{1}{CH_3}\overset{3}{CH}:NOH$.

12 g *o*-Homosalicylaldehyd wurden in Alkohol gelöst und mit einer möglichst concentrirten Lösung der berechneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Soda versetzt. Nachdem das Gemisch 12 Stunden sich selbst überlassen, wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, worauf das *o*-Homosalicylaldoxim in langen, flachen, farblosen Nadeln auskrystallisirte.

Der Körper wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser analysenrein erhalten und schmolz dann bei 99°.

Derselbe ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn.

Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine violette Färbung, Fehling'sche Lösung eine braunrothe Fällung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	63.58	63.30	—
H_9	9	5.96	6.26	—
N	14	9.27	—	9.5
O_2	32	22.19	—	—
	151	100.00.		

Acetyl-*o*-homosalicylonitril, $C_6H_5\overset{2}{O}(C_2H_3O)\overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}N$.

1 g des *o*-Homosalicylaldoxims wurden mit der zehnfachen theoretischen Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflusskühler zum starken Sieden erhitzt. Dann wurde die Flüssigkeit in Sodalösung gegossen, worauf sich ein rothbraunes Oel abschied, das selbst bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum und in einer Kältemischung nicht erstarrte. Da die Menge zu gering war, um sie der Destillation zu unterwerfen, konnte die Substanz nicht weiter gereinigt werden. Bei der Anwendung von analysenreinem Aldoxim resultirte ein gelbes Oel. Leider lieferte auch dieses Product bei der Elementaranalyse keine völlig stimmenden Zahlen. Der Körper ist jedoch zweifellos das gesuchte acetylirte Nitril der *o*-Homosalicylsäure, da derselbe beim Behandeln mit Alkali unter Innehaltung geeigneter Bedingungen glatt übergeht in das:

o-Homosalicylonitril.

$$C_6H_3 . \overset{2}{O}H\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}N.$$

Es wurde das Acetyl-*o*-homosalicylonitril, mit verdünnter Natronlauge übergossen, unter Vermeidung von Temperaturerhöhung so lange geschüttelt, bis eine klare Lösung entstand, was etwa 3—4 Stunden in Anspruch nahm. Die alkalische Lösung wurde unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig übersättigt und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine noch stark nach Essigsäure riechende, braune Krystallmasse, die durch kräftiges Abpressen zwischen Thonplatten, Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in massiven, weissen Tafeln erhalten wurde.

Das reine Nitril schmilzt bei 88.5°.

Es löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und heissem Wasser. Schwer löslich ist es in kaltem Wasser und unlöslich in Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	72.18	71.87	—
H_7	7	5.26	5.47	—
N	14	10.53	—	10.63
O	16	12.03	—	—
	133	100.00.		

o-Homosalicenylamidoxim,

$$C_6H_3\overset{2}{O}H\,\overset{1}{C}H_3\,\overset{3}{C}\begin{cases}NOH\\NH_2\end{cases}.$$

Eine concentrirte, absolut-alkoholische Lösung des vorher beschriebenen Nitrils wurde mit einer concentrirten, wässerigen Lösung der äquivalenten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Soda gemengt, und soviel Wasser resp. Alkohol hinzugefügt, bis die Trübung verschwunden war.

Dieses Gemisch wurde in Verschlussflaschen 15 Stunden lang bei 60° digerirt, dann der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, wobei das gebildete *o*-Homosalicenylamidoxim in grossen, farblosen Tafeln ausfiel.

Dieselben wurden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und zeigten dann den Schmelzpunkt 126.5°. Das *o*-Homosalicenylamidoxim ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und heissem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Auf Zusatz von Fehling'scher Lösung zeigt es deutlich die charakteristische Amidoximreaction, die schmutzig-grüne Fällung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	57.83	58.01	—
H_{10}	10	6.03	6.23	—
N_2	28	16.87	—	16.93
O_2	32	19.27	—	—
	166	100.00.		

Dibenzoyl-*o*-homosalicenylamidoxim,

$$C_6H_3\begin{cases}O(C_6H_5CO) & (2)\\ CH_3 & (1)\\ C\begin{cases}NO(C_6H_5CO)\\NH_2\end{cases} & (3)\end{cases}.$$

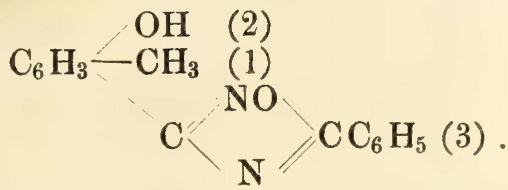
2 g *o*-Homosalicenylamidoxim wurden in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und die berechnete Menge Benzoylchlorid in sehr kleinen Portionen allmählich hinzugesetzt, worauf der neugebildete Körper als rother Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt und bildete dann kleine, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 164°.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{23}	276	71.87	71.64	—
H_{16}	16	4.17	4.43	—
N_2	28	16.67	—	7.47
O_4	64	7.29	—	—
	384	100.00.		

o-Homosalicenylazoximbenzenyl,



Durch gelindes Kochen mit Kalilauge geht das Dibenzoylamidoxim in dieses Azoxim über.

Dasselbe bildet feine, schneeweisse Nadeln, die bei 150° schmelzen. Das Azoxim ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{15}	180	71.43	71.16	—
H_{12}	12	4.76	5.01	—
N_2	28	12.70	—	11.4
O_2	32	11.11	—	—
	252	100.00.		

Umwandlungsproducte des o-Homoparoxybenzaldehyds.

o-Homoparoxybenzphenylhydrazon,

$$C_6H_3\overset{2}{OH}\overset{1}{CH_3}\overset{5}{CH} : N_2H \,.\, C_6H_5.$$

Aequimolekulare Mengen von reinem *o*-Homoparoxybenzaldehyd und Phenylhydrazin wurden in absolut alkoholischer Lösung circa $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das *o*-Homoparoxybenzphenylhydrazon in weissen, nach dem Absaugen sich schnell gelb bis roth färbenden Flocken aus. Alle Versuche, dieses Product krystallinisch zu erhalten, blieben erfolglos, vielmehr zeigte der Körper nach jedesmaligem Umkrystallisiren neue Verschmierungen. Ich reinigte schliesslich den flockigen Niederschlag durch Lösen in viel kaltem Alkohol und Fällen mit Wasser, bis er constant bei 151° schmolz.

Das *o*-Homoparoxybenzphenylhydrazon ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich in heissem Wasser und unlöslich in Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$		Gefunden	
C_{14}	168	74.34	74.52	—
H_{15}	14	6.20	6.40	—
N_2	28	12.39	—	12.60
O	16	7.07	—	—
	226	100.00		

o-Homoparoxybenzaldoxim,

$$C_6H_3\overset{2}{OH}\overset{1}{CH_3}\overset{5}{CH}:NOH,$$

Aequimolekulare Mengen von *o*-Homoparoxybenzaldehyd und Hydroxylaminchlorhydrat wurden in möglichst wenig Alkohol bezw. Wasser gelöst, und dann mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Nach 12stündigem Stehen wird das Reactionsproduct mit Salzsäure schwach angesäuert und der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet. Die Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einer schwachröthlich gefärbten Krystallmasse, die durch Kochen mit Thierkohle in wässeriger Lösung rein weiss erhalten wird. Das *o*-Homoparoxybenzaldoxim bildet feine, schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 143.5°. Mit Eisenchlorid giebt dasselbe eine schwarzgrüne, mit Fehling'scher Lösung eine hellgrüne Färbung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	Versuche II.
C_8	96	63.58	63.52	—
H_9	9	5.96	6.26	—
N	14	9.27	—	9.44
O_2	32	21.19	—	—
	151	100.00		

Acetyl-*o*-homoparoxybenzonitril,

$$C_6H_3\overset{2}{O}(C_2H_3O)\overset{1}{CH_3}\overset{5}{C}N.$$

12 g des vorher beschriebenen Aldoxims wurden mit dem Zehnfachen der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und am Rückflusskühler in starkem Sieden erhalten, bis ein Tropfen der heissen Flüssigkeit, in Sodalösung gegossen, alsbald erstarrt. Sodann wird das noch heisse Reactionsproduct mit Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, wobei sich das gebildete acetylirte Nitril als ein in wenigen Minuten krystallinisch erstarrendes roth-

braunes Oel ausscheidet. Der Körper wird durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn von den anhaftenden Verunreinigungen befreit und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es ergaben sich rein weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 75—76°.

Das Acetyl-*o*-homoparoxybenzonitril ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	68.57	68.35	—
H_9	9	5.14	5.37	—
N	14	8.00	—	8.17
O_2	32	18.20	—	—
	175	100.00.		

o-Homoparoxybenzonitril,

$$C_6H_3 \overset{2}{O}H \overset{1}{C}H_3 \overset{5}{C}N.$$

Es wurde das Acetyl-*o*-homoparoxybenzonitril mit verdünnter Natronlauge versetzt und so lange auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln gelinde erwärmt, bis eine klare Flüssigkeit entstanden war. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein binnen Kurzem krystallinisch erstarrendes Oel. Das Product wurde in Benzol gelöst, mit Ligroïn gefällt und dann noch mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das *o*-Homoparoxybenzonitril bildet feine weisse Nädelchen, die bei 93° schmelzen.

Der Körper ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Ligroïn. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	72.18	71.93	—
H_7	7	5.26	5.50	—
N	14	10.53	—	10.7
O	16	12.03	—	—
	133	100.00.		

o-Homoparoxybenzenylamidoxim,

$$C_6H_3 \overset{2}{O}H \overset{1}{C}H_3 \overset{5}{C}\begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Es wurde ein Gemenge von 10 g reinem, in Alkohol gelöstem *o*-Homoparoxybenzonitril und von den äquivalenten Mengen Hydroxyl-

aminchlorhydrat und Soda in concentrirter, wässeriger Lösung etwa 15 Stunden in Verschlussflaschen digerirt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in grosse flache Schalen gegossen und zur Krystallisation gestellt. Es schied sich nach 3—4 Tagen ein blaugrauer, anscheinend amorpher Körper aus, der jedoch unter dem Mikroskop deutlich blätterig krystallinische Structur erkennen liess. Derselbe war noch mit unangegriffenem Nitril und anderen, färbenden Beimengungen verunreinigt. Trotzdem keine der bekannten Reinigungsmethoden unversucht gelassen wurde, gelang es nicht, den Körper rein zu erhalten; derselbe war vielmehr nach jedesmaligem Umkrystallisiren unreiner als vorher und ging schliesslich in eine zähe Schmiere über. Die mannichfachsten Modificationen bei der Herstellung desselben, wie Aenderung der Concentration der Lösungen, längeres oder kürzeres Digeriren bei höherer oder niederer Temperatur konnten hierin keine Besserung hervorrufen.

Mit Fehling'scher Lösung ergab der Körper zwar nicht die charakteristische Fällung, wohl aber eine blaugrüne Färbung. Da dies in letzter Zeit mehrfach an Amidoximen, die ein Phenolhydroxyl enthalten, beobachtet wurde, so zweifelte ich nicht, dass der gebildete Körper das gesuchte Amidoxim repräsentire und führte ihn durch mehrmaliges Abdampfen mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade in das salzsaure Salz über. Durch Waschen mit Aether, Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnte dasselbe rein weiss erhalten werden. Das so gereinigte Product wurde wieder in wenig Wasser gelöst und mit der zur Freimachung des Amidoxims erforderlichen Menge Natronlauge versetzt, worauf das Amidoxim ausfiel und von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt wurde. Das mit Wasser ausgewaschene und bei 100° getrocknete Product lieferte bei der Elementaranalyse die weiter unten angegebenen Zahlen, die den Körper unzweifelhaft als den gesuchten bestätigen.

Das *o*-Homoparoxybenzenylamidoxim bildet kleine weisse Schuppen, die bei 152° unter Zersetzung schmelzen. An der Luft färben sich dieselben allmählich blau-grau. Leicht löslich ist der Körper in Alkohol, schwer löslich in Aether und heissem Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	57.83	57.61	—
H_{10}	10	6.03	6.32	—
N_2	28	16.87	—	16.97
O_2	32	19.27	—	—
	166	100.00.		

o-Homoparoxybenzenylamidoximchlorhydrat,

$$C_6H_3\overset{2}{O}H\overset{1}{C}H_3\overset{5}{C}\left\langle\begin{matrix}NOH\\NH_2 . HCl\end{matrix}\right. .$$

Wie oben angegeben, wurde dasselbe aus dem unreinen Amidoxim durch mehrmaliges Abdampfen mit concentrirter Salzsäure und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Wasser erhalten. Dasselbe bildet derbe Nadeln, von denen oft zwei zu einem Kreuz verwachsen sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_8	96	47.41	47.25	—	—
H_{11}	11	5.43	5.60	—	—
N_2	28	13.83	—	14.10	—
O_2	32	15.80	—	—	—
Cl	35.5	17.53	—	—	17.67
	202.5	100.00.			

o-Homoparoxybenzenylazoximäthenyl,

$$C_6H_3\overset{2}{O}H\overset{1}{C}H_3\overset{5}{C}\left\langle\begin{matrix}NO\\N\end{matrix}\right\rangle CCH_3.$$

Es wurden 2 g des *o*-Homoparoxybenzenylamidoxims mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid mehrere Minuten in einem Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt. Die heisse Flüssigkeit wurde darauf in Sodalösung gegossen, worauf sich ein Oel ausschied, das nach mehreren Stunden erstarrte. Dasselbe wurde durch Lösen in Benzol und Fällen mittels Ligroïn und danach durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 89° erhalten. Das *o*-Homoparoxybenzenylazoximäthenyl ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	63.17	62.97	—
H_{10}	10	5.26	5.41	—
N_2	28	14.73	—	15.22
O_2	32	16.84	—	—
	190	100.00.		

594. Ernst Richter: Ueber β-Trichlor-α-oxypropenylamidoxim.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXVI; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die Nitrile der α-Oxysäuren sind zumal in der aliphatischen Reihe schwer zu isoliren. Eine Ausnahme hiervon macht das Trichlormilchsäurenitril, welches nach den Angaben von A. Pinner[1]) durch mehrstündiges Digeriren von wässeriger Blausäure mit Chloralhydrat am Rückflusskühler leicht in schön krystallisirten, bei 58—59° schmelzenden Blättchen erhalten werden kann.

Das Trichlormilchsäurenitril ist eine äusserst reactionsfähige Substanz, und es hat daher einiges Interesse festzustellen, ob bei Einwirkung von Hydroxylamin auf dieselbe zuerst die Cyangruppe angegriffen wird oder ob anderweitig Zersetzungen eintreten. Das erstere ist in der That der Fall.

β-Trichlor-α-oxypropenylamidoxim,
$CCl_3.CH.OH.C:NOH.NH_2$.

Bringt man Trichlormilchsäurenitril in wässeriger Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat zusammen, so scheidet sich nach einiger Zeit das daraus gebildete Amidoxim in blätterigen Krystallen ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 145° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper zeigt das für Amidoxime charakteristische Verhalten und geht mit Säuren und Alkalien Verbindungen ein. Das Amidoxim löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, kaum in Benzol und Aether und leichter in Alkohol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_3	36	17.35	17.66	—	—
H_5	5	2.40	2.81	—	—
N_2	28	13.49	—	13.67	—
Cl_3	106.5	51.34	—	—	51.75
O_2	32	15.42	—	—	—
	207.5	100.00.			

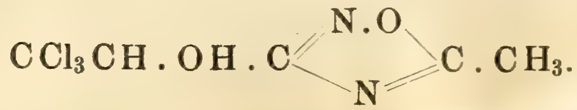
Das salzsaure Salz scheidet sich beim Eindampfen einer Lösung des Amidoxims in Salzsäure in blätterigen Krystallen aus.

Chlorbestimmung:

Berechnet für $C_3H_5.N_2Cl_3O_2, HCl$		Gefunden
Cl	58.19	58.90 pCt.

[1]) Diese Berichte V, 208; XVII, 1997. — Hagemann, V, 151.

β-Trichlor-α-oxypropenylazoximäthenyl,



Zur Darstellung desselben wurde das Amidoxim mit Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann die Masse mit Wasser und Natriumcarbonat behandelt und im Dampfstrom destillirt. Die übergehende ölige Flüssigkeit wurde ausgeäthert. Nach Abdunsten des Aethers blieb eine ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch zurück. Diese wurde in concentrirter Schwefelsäure aufgenommen, etwas erwärmt und kurze Zeit stehen gelassen. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich das Azoxim krystallinisch ab. Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildet es flache bei 160—161° schmelzende Nadeln, welche leicht von Alkohol und Aether, schwer von Benzol aufgenommen werden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_5	60	25.92	26.35	—	—
H_5	5	2.16	2.38	—	—
N_2	28	12.09	—	12.31	—
Cl_3	106.5	46.01	—	—	46.02
O_2	32	13.82	—	—	—
	231.5	100.00.			

595. Fritz Heiber: Ueber die Einwirkung von Methylchloroform und Phenylchloroform auf alkalische Phenollösungen[1].

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLVII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenollösungen verlaufen verschiedene Reactionen nebeneinander; es entstehen:

1. Farbstoffe, welche sich von dem aus Phenol in einer ersten Phase des Processes voraussichtlich gemäss der Gleichung:

$$CHCl_3 + 3\,C_6H_5OH + 3\,KaHO = CH\,(C_6H_4OH)_3 + 3\,KaCl + 3\,H_2O$$ [2])

entstehenden Triphenolmethan ableiten[2]).

[1]) Siehe auch F. Heiber, Inaugural-Dissertation, Rostock 1891.

[2]) Die betreffenden Farbstoffe sind zwar noch nicht genau charakterisirt; die Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften mit den Eigenschaften der aus Triphenolmethan sich bildenden Farbstoffe lässt indessen über die Richtigkeit dieser Annahme kaum Zweifel zu. F. T.

2. *o*-Ameisensäureäther der Phenole, indem Chloroform z. B. auf Phenol gemäss der Gleichung:
$CHCl_3 + 3\,C_6H_5OH + 3\,KaHO = CH(OC_6H_5)_3 + 3\,KaCl + 3\,H_2O$
einwirkt [1]), und

3. Phenolaldehyde, indem Chloroform in einer ersten Phase dieser Reaction wahrscheinlich gemäss der unter Einsetzung von Phenol aufgestellten Gleichung:

$$CHCl_3 + C_6H_5OH + KaHO = C_6H_4{<}{}^{CHCl_2}_{OH} + KaCl + H_2O$$

die Bildung von im Benzolkern hydroxylirten Benzalchloriden veranlasst, welche in einer zweiten Phase des Processes im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4{<}{}^{CHCl_2}_{OKa} + 2\,KaHO = C_6H_4{<}{}^{COH}_{OKa} + 2KaCl + H_2O$$

zu Phenolaldehyden der Ortho- und Parareihe verseift werden [2]).

Herr Prof. Tiemann hat mich veranlasst, von diesen Gesichtspunkten aus, die Einwirkung von Methylchloroform und Phenylchloroform auf alkalische Phenollösungen zu prüfen. Dabei durfte erwartet werden:

1. die Bildung von Farbstoffen, welche sich von dem Triphenoläthan $CH_3.C.(C_6H_4OH)_3$ und dem Triphenoltoluol $C_6H_5C(C_6H_4OH)_3$ ableiten,

2. die Bildung von *o*-Phenoläthern der Essigsäure vom Typus $CH_3.C(OC_6H_5)_3$ und *o*-Phenoläthern der Benzoësäure vom Typus $C_6H_5.C(OC_6H_5)_3$ und

3. die Bildung von Ketonen von den Typen:

$$CH_3.CO.C_6H_4.OH \text{ und } C_6H_5.CO.C_6H_4.OH.$$

Ich bin bei dieser Untersuchung thatsächlich den folgenden Verbindungen begegnet:

I. Einwirkung von Methylchloroform auf die Phenole.

Orthoessigsäurephenyläther,
$CH_3.C(OC_6H_5)_3$.

Man fügt in einem geräumigen Kolben, der mit grossem Rückflusskühler versehen ist, zu einer heissen Lösung von 38.4 Theilen Phenol und 15 Theilen Natriumhydrat in 22.6 Theilen Wasser im Verlauf mehrerer Tage 16.8 Theile Methylchloroform und erhitzt die Masse auf dem Wasserbade unter häufigem Durchschütteln. Schon

---

1) Siehe Tiemann Diese Berichte XV, 2685. Ueber den dreibasischen Phenylameisensäureäther.

2) Siehe die Arbeiten von Reimer und Tiemann über die Chloroformreaction.

die ersten Tropfen bewirken eine kirschrothe Färbung, und es scheidet sich nach und nach ein an der Oberfläche theilweise erstarrendes Oel ab. Nach beendigter Reaction destillirt man das noch unveränderte Methylchloroform ab, verdünnt die alkalische Flüssigkeit mit Wasser auf das sechsfache Volum und filtrirt nach dem Erkalten das erstarrte Oel ab. Dasselbe wird mehrmals sowohl in schwach alkalischem Wasser als auch in reinem Wasser geschmolzen und zuletzt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an diesem bei 97—97.5 schmelzenden Reactionsproduct betrug ein Drittel des Gewichts vom angewandten Trichloräthan. Die Analysen der fast fast weissen Substanz ergaben selbst nach häufigem Umkrystallisiren und nach Behandlung mit Thierkohle nicht unzweideutige Zahlen, da geringe Verunreinigungen eines gelbrothen Oels hartnäckig festgehalten wurden. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz mit Wasserdampf überdestillirt und so nach der Krystallisation aus heissem Alkohol in harten durchsichtigen Blättchen vom Schmelzpunkt 98—98.5^0 erhalten.

Die Elementaranalyse der im Vacuum getrockneten Substanz lieferte nachfolgende Resultate:

	Theorie		Versuche I.	II.	III.	IV.
C_{20}	240	78.43	77.93	78.03	78.38	78.19
H_{18}	18	5.88	7.80	6.84	6.29	6.41
O_3	48	15.19	—	—	—	—
	306	100.00.				

Der Körper wird dadurch als Orthoessigsäurephenyläther charakterisirt; er nimmt in Pulverform leicht kleine Mengen Wasser auf, was aus den obigen Wasserstoffbestimmungen zu ersehen ist. Er ist in Wasser fast unlöslich, in Aether, Chloroform, Benzol und warmem Alkohol dagegen leicht löslich. Starke Salzsäure und Schwefelsäure, ebenso verdünnte Salpetersäure wirken selbst beim Kochen kaum darauf ein. Von concentrirter Schwefelsäure wird er unter Rothfärbung zerstört. Wässerige Alkalilauge zersetzt die Verbindung nicht, alkoholhaltige theilweise nach längerem Kochen.

Spaltung in Essigsäure und Phenol.

Der Aether wurde längere Zeit, mit einem grossen Ueberschuss von starker Kalilauge versetzt, mit dem gleichen Volum Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde die Masse mit Wasser verdünnt, durch Erhitzen auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, mit Schwefelsäure angesäuert und durch die filtrirte Flüssigkeit Wasserdampf getrieben. Zu dem Destillat wurde Calciumcarbonat gegeben, und die Behandlung mit Wasserdampf wiederholt. Im zweiten

Destillat wurde sowohl mit Bromwasser als auch durch Eisenchlorid Phenol nachgewiesen, im ersten Destillat Essigsäure durch die Essigesterreaction.

Orthoessigsäuretribromphenyläther,
$C_{20}H_{15}O_3Br_3$.

Versetzt man eine kalte, möglichst gesättigte Lösung des Orthoessigsäurephenyläthers in Eisessig mit einer Auflösung von Brom in Eisessig, so scheidet sich ein dicker, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt, stark abgesaugt, mit wenig Eisessig, zuletzt mit Wasser gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und darauf in kochendem Alkohol gelöst. Hieraus scheidet sich der Bromkörper beim Erkalten in durchsichtigen, lichtbrechenden Blättchen vom Schmelzpunkt 132—133° ab.

Die Analyse liess den Körper als Tribromderivat bekennen.

	Theorie		Versuch	
C_{20}	240	44.20	44.47	—
H_{15}	15	2.76	3.18	—
O_3	48	8.84	—	—
Br_3	240	16.93	—	43.86
	543	100.00.		

Die Verbindung ist gegen Säuren und Alkalilauge sehr beständig. Sie ist in Aether, Chloroform, Benzol und heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Orthoessigsäure-*o*-nitrophenoläther,
$CH_3C(\overset{1}{O}C_6H_4\overset{2}{N}O_2)_3$.

Ein Nitroproduct des Orthoessigsäurephenoläthers ist nur durch directe Einwirkung von Orthonitrophenolnatrium auf Methylchloroform zu erhalten.

Man löst in einem grösseren Kolben drei Moleküle Natriumhydrat in der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser und der anderthalbfachen Menge absoluten Alkohols, giebt drei Moleküle Orthonitrophenol hinzu, erhitzt das sich bildende rothe Natriumsalz bis zur Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und tropft allmählich ein Molekül Methylchloroform ein. Es wird das Digeriren unter öfterem Schütteln sechs bis acht Tage fortgesetzt und, sobald sich kein oder nur wenig Methylchloroform mehr zeigt, eine kleine Menge davon hinzugesetzt. Es scheidet sich ein gelber Körper ab. Hierauf verdünnt man die Reactionsmasse mit Wasser und filtrirt. Den auf dem Filter bleibenden Rückstand trennt man durch öfteres Auswaschen im Becherglase mit heissem Wasser und Decantiren oberflächlich von anhaftenden Schmieren, zieht ihn mit wenig lauem Alkohol aus und krystallisirt ihn aus siedendem Benzol um.

Der so erhaltene Körper hatte den Schmelzpunkt 167—168°. Die Verbrennungen gaben folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
C_{20}	240	54.42	—	54.57
H_{15}	15	3.40	—	3.7
O_9	144	32.65	—	—
N_3	42	9.53	9.69	—
	441	100.00.		

Die Nitroverbindung ist in Wasser unlöslich, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether, Benzol, kochendem Alkohol und Chloroform. Am leichtesten wird sie von siedendem Benzol aufgenommen. Gegen verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure und gegen wässerige Alkalien ist der Aether selbst beim Kochen sehr beständig.

Orthoessigsäureparakresyläther,
$CH_3C(OC_6H_4CH_3)_3$,

wurde nach der beim Phenoläther angegebenen Vorschrift dargestellt.

Drei Moleküle Parakresol werden mit drei Molekülen Natriumhydrat, gelöst in anderthalb Gewichtstheilen Wasser, unter allmählichem Zugiessen von einem Molekül Methylchloroform drei Tage am Rückflusskühler erhitzt. Die röthliche Flüssigkeit färbt sich bald braun, während sich am Boden des Gefässes ein fester Körper in Klumpen ausscheidet. Nach Beendigung der Operation sondert man diese durch Decantiren von der alkalischen Flüssigkeit ab, wäscht mit Wasser und darauf mit wenig verdünntem Alkohol nach, kocht dann mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol um. Die Ausbeute betrug die Hälfte vom Gewicht des angewandten Trichloräthans. Der Schmelzpunkt liegt bei 135.5—135.5°.

Der Orthoäther wird aus einer nicht zu concentrirten alkoholisch-ätherischen Lösung in schönen, harten, lichtbrechenden, rhombischen Blättchen erhalten.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
C_{23}	276	79.31	78.94	79.33
H_{24}	24	6.90	7.50	7.24
O_3	48	13.79	—	—
	348	100.00.		

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln aber löslich.

Von Säuren und Alkalilauge wird er selbst beim Kochen nur schwierig angegriffen.

Orthoessigsäuretribromparakresyläther, $C_{23}H_{21}O_3Br_3$.

Nimmt man den Kresyläther in soviel Eisssig auf, dass bei 30° vollständige Lösung eintritt, und giebt man Brom in Eisessig hinzu, so fällt das Tribromsubstitutionsproduct in weissen Nadeln aus. Nach mehreren Stunden filtrirt man die Krystalle, saugt mit der Wasserstrahlpumpe stark ab, wäscht sie darauf mit etwas Eisessig und zuletzt mit Wasser aus, trocknet und krystallisirt aus kochendem Eisessig um. Der Schmelzpunkt liegt bei 160—161°.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Products lieferte folgende Ergebnisse:

	Berechnet		Gefunden	
C_{23}	276	47.18	47.64	—
H_{21}	21	3.59	4.02	—
O_3	49	8.21	—	—
Br_3	240	41.02	—	40.66
	585	100.00.		

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in allen übrigen Lösungsmitteln in der Kälte mehr oder weniger schwer löslich.

Orthoessigsäuremetakresyläther, $CH_3 . CH(OC_6H_4CH_3)_3$.

Der Versuch wurde in der beim Parakresyläther beschriebenen Weise ausgeführt. Die Reaction ging indessen viel schwerer von Statten. Die fast farblose Reactionsmasse schmilzt in der Wärme, färbt sich roth und scheidet ein weisses Oel ab, das an der Oberfläche erstarrt. Nach fünf- bis sechstägigem Erwärmen filtrirt man von der vorher verdünnten alkalischen Lösung ab, reinigt die Substanz durch Kochen mit Wasser und krystallisirt sie aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle mehrfach um; Ausbeute: ein Viertel vom Gewicht des angewandten Methylchloroforms.

Der Aether bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 99—100°.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
C_{23}	276	79.31	79.56	78.97
H_{24}	24	6.90	7.54	7.35
O_3	48	13.79	—	—
	348	100.00.		

Der Körper löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol und wird ebenfalls schwer von Säuren und Alkalien angegriffen.

Orthoessigsäuretribrommetakresyläther,
$C_{23}H_{21}O_3Br_3$.

Aus dem Orthoessigsäuremetakresyläther wurde ein Bromderivat nach der oben erwähnten Methode dargestellt vom Schmelzpunkt 151.5—153°.

Brombestimmung:

	Ber. für $C_{23}H_{21}O_3Br_3$	Gefunden
Br	41.02	41.41 pCt.

Orthoessigsäureorthokresyläther,
$CH_3C(\overset{(1)}{O}C_6H_4\overset{(2)}{C}H_3)_3$.

Die Darstellungsweise dieses Aethers ist der Bildung des vorigen Phenoläthers analog. — Giebt man das Kresol zu der Natronlauge, so erfolgt schon in der Kälte Lösung und zwar mit rother Farbe. Beim Eintropfen des Methylchloroforms geht die Färbung in Blauroth über, und der Kolbeninhalt wird nach mehrtägigem Erhitzen allmählich dickflüssig. Der Aether ist durch die ganze Masse vertheilt. Das feste Product wird nach Zusatz von Wasser abfiltrirt, mehrfach mit verdünnter Alkalilauge erhitzt, um ein darin lösliches Oel abzuscheiden, darauf öfters in heissem Wasser geschmolzen und zur Entfernung eines braunen, in Alkali unlöslichen Oels wiederholt aus wenig verdünntem, siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Die Ausbeute ist sehr gering.

Zur vollständigen Reinigung wird der Aether mit Wasserdampf destillirt. Es geht ziemlich schwer eine weissgelbe Substanz über, welche sich mit Wasser in Berührung theilweise in ein Oel verwandelt. Schüttelt man das Destillat mit Aether aus, so erhält man beim Verdunsten desselben schöne, wasserhelle, säulenartige Krystalle vom Schmelzpunkt 87.5—89°. — Die Elementaranalyse ergab der Formel $C_{23}H_{24}O_3$ entsprechende Werthe.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{23}	276	79.31	79.29	74.57
H_{24}	24	6.90	7.40	7.29
O_3	48	13.79		
	348	100.00		

Die Verbindung ist in Wasser etwas löslich, wird von allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, am wenigsten leicht von kaltem, verdünntem Alkohol aufgenommen und ist auch gegen Säuren und Alkalien beständig. — Von diesem Aether ist ebenfalls ein Tribromsubstitutionsproduct zu erhalten.

Orthoessigsäureresorcinäther,

$$CH_3 . C(\overset{(1)}{O} C_6 H_4 \overset{3}{O} H)_3.$$

Drei Moleküle Resorcin und drei Moleküle Natriumhydrat in wässeriger Lösung werden eine Woche mit Methylchloroform digerirt. Die Mischung färbt sich rothbraun. An den Wänden des Kolbens setzt sich ein harziges Oel ab, das sich bei längerem Verweilen in der Reactionsmasse theilweise in harte Krusten verwandelt.

Die Flüssigkeit wird decantirt, die äusserst geringen festen Producte werden in wenig heissem Alkohol gelöst, filtrirt und mit Wasser gefällt. — Man gewinnt so nach wiederholter Behandlung mit Alkohol und Wasser einen eigelben analysenreinen Körper. Derselbe schmilzt unter Zersetzung gegen 155—159°.

Weitere Mengen dieser Verbindung bleiben unzweifelhaft in der alkalischen Flüssigkeit gelöst; ich habe sie daraus jedoch nicht im reinen Zustande abscheiden können.

Die Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung

$$CH_3 C(OC_6 H_4 OH)_3.$$

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{20}	240	67.80	67.70	68.24
H_{18}	18	5.09	5.51	5.48
O_6	96	27.11		
	354	100.00		

Die Verbindung wird von kaltem Alkohol, Aether und Eisessig leicht aufgenommen, ebenso von Natronlauge. Dieselbe ist wenig löslich in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Benzol. Gegen Säuren und Alkalien beim Kochen ist sie sehr beständig. — Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung.

Einwirkung des Phenylchloroforms (Benzotrichlorid) auf Phenole in alkalischer Lösung.

Die Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenol ist bereits von Döbner und Stackmann[1]) studirt worden, melche bei dem Erhitzen von Benzotrichlorid mit Phenol unter Zusatz von Zinkoxyd *p*-Oxybenzophenon, $C_6 H_5 . \overset{(1)}{C O} . C_6 H_4 \overset{(4)}{O} H$, neben etwas Benzoësäurephenylester gewonnen haben.

Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf eine alkalische Phenollösung haben dieselben Forscher nur die Bildung eines rothen Harzes constatirt.

[1]) Diese Berichte IX, 1918.

Durch Erwärmen von 1 Molekül Benzotrichlorid mit 2 Molekülen Phenol und Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser ist Doebner zu dem Benzaurin oder Phenyldiphenolcarbinol [1]) gelangt.

Ich habe, wie folgt, operirt:

Eine heisse Lösung von 61.5 g Natriumhydrat und 144 g Phenol in 84.5 Theilen Wasser wurde mit 100 g Benzotrichlorid behandelt und die Mischung so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis der Geruch des letzteren verschwunden war, es bildete sich eine dunkelviolette, zähflüssige Masse. Dieselbe reagirt alkalisch. Man versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Neutralisation, was an dem Farbenumschlag von Violett in Gelb zu erkennen ist, und wäscht sie zur Entfernung des unveränderten Phenols wiederholt mit Wasser. — Unterzieht man dieses Product der Behandlung mit Wasserdampf, so geht ein hellgelbes Liquidum über, während der Rückstand sich in einen harten rothgelben Harzkuchen verwandelt, wie es auch Doebner und Stackmann beobachtet haben.

Benzoësäurephenylester,
$C_6H_5CO_2C_6H_5$.

Das Oel wird durch ein genässtes Filter vom Wasser getrennt, in Aether aufgenommen, darauf häufig mit wenig verdünnter Natronlauge, welche man sammelt, ausgeschüttelt und zuletzt mit Wasser gewaschen.

Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich ein Körper in Büscheln aus, der durch Abpressen von einem aromatisch riechenden Oel getrennt und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in durchsichtigen Würfeln vom Schmelzpunkt 70.5—71.5° erhalten wird.

Ausbeute 5 g.

Die Substanz wurde an ihren Eigenschaften als Benzoësäurephenylester erkannt und als solcher auch durch die Elementaranalyse charakterisirt.

	Berechnet		Gefunden	
C_{13}	156	78.79	78.33	78.64
H_{10}	10	5.05	5.23	5.22
O_2	32	16.16	—	—
	198	100.00.		

Oxybenzophenon, $C_6H_5COC_6H_4OH$.

Die Natronlauge, mit welcher man die ätherische Lösung des Destillats behandelte, wird mit wenig Aether ausgeschüttelt, vorsichtig davon im Scheidetrichter getrennt und darauf mit verdünnter Schwefel-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 217, 227.

säure angesäuert. Dabei fällt ein gelbes Oel aus. Dasselbe wird in Aether aufgenommen; beim Verdunsten desselben erhält man eine feste gelbe Masse. Da jede Spur mit übergerissenen Harzes die Krystallisation verhindert, empfiehlt es sich beim Ueberdestilliren mit Wasserdampf einen Kolben mit möglichst langem Halse anzuwenden.

Löst man die Substanz in kaltem Alkohol und setzt man bis zur Trübung Wasser zu, so scheiden sich nach einiger Zeit hellgelbe Blättchen aus, deren Menge sich auf weiteren Zusatz von Alkohol vermehrt. Durch mehrfach wiederholtes vorsichtiges, fractionirtes Fällen einer alkoholischen Lösung der Verbindung mit Wasser gelingt es, sie in farblosen, bei 41° schmelzenden Blättchen zu gewinnen.

Ausbeute 3.5 g.

Die Substanz ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich, unlöslich in Wasser. Dieselbe wird von Natronlauge aufgenommen.

Die Elementaranalyse hat Zahlen geliefert, welche mit den vom Oxybenzophenon verlangten Werthen übereinstimmen.

	Berechnet		Gefunden	
C_{13}	156	78.79	78.22	78.44
H_{10}	10	5.05	5.27	5.25
O_2	32	16.16	—	—
	198	100.00.		

Aus dem Umstande, dass die betreffende Verbindung sich unschwer mit Wasserdämpfen verflüchtigen lässt, glaube ich schliessen zu dürfen, dass sie als das zur Zeit noch unbekannte *o*-Oxybenzophenon, $C_6H_5 . \overset{1}{C}O . C_6H_5(\overset{2}{O}H)$ anzusprechen ist.

Die Ketonnatur der Substanz tritt in ihren Eigenschaften nicht scharf hervor; bislang ist es mir noch nicht gelungen, davon ein Oxim oder Phenylhydrazon darzustellen.

Das Hauptproduct der Einwirkung von Phenylchloroform auf alkalische Phenollösungen ist der erwähnte gelbrothe Farbstoff, dessen Eigenschaften mit denen des Benzaurins nahezu zusammenfallen und der demnach zum grösseren Theil aus Benzaurin bestehen dürfte.

Die darin vorhandenen Verunreinigungen sind jedoch so schwierig abzutrennen, dass ich den Farbstoff mit völliger Sicherheit als Benzaurin noch nicht habe charakterisiren können.

An Stelle des erwarteten *o*-Benzoësäurephenyläthers, $C_6H_5C(OC_6H_5)_3$ habe ich nur kleine Mengen des normalen Benzoësäurephenylesters, $C_6H_5CO_2C_6H_5$ gewonnen und den letzteren auch erhalten, als ich das von Deutsch[1]) für die Bereitung von dreibasischen Ameisensäureäthern empfohlene Verfahren befolgte und in einer ätherischen Lösung von 1 Mol. Benzotrichlorid und 3 Mol. Phenol Natrium auf-

[1]) Diese Berichte XII, 116.

löste. Wäscht man nach beendigter Reaction die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge und verjagt man alsdann den Aether, so liefert der ölige Rückstand bei der Destillation mit Wasserdämpfen reichliche Mengen von Benzoësäurephenylester. Der dreibasische Phenyläther der Benzoësäure scheint demnach nicht existenzfähig zu sein.

Aus den mitgetheilten Versuchen erhellt, dass unter den Producten der Einwirkung von Methylchloroform auf alkalische Phenollösungen dreibasische Phenyläther der Essigsäure unschwer zu isoliren sind. Die analog zusammengesetzten dreibasischen Phenyläther der Benzoësäure bilden sich unter gleichen Bedingungen bei Anwendung von Phenylchloroform anstatt Methylchloroform nicht, sondern an ihrer Stelle tritt normaler Benzoësäurephenylester auf, daneben entsteht eine kleine Menge voraussichtlich von *o*-Oxybenzophenon, welches sich in analoger Weise wie die aromatischen Oxyaldehyde aus Phenolen bildet.

---

596. C. Schotten und W. Schlömann: Ueber die Oxydation einiger Derivate des Piperidins und Tetrahydrochinolins.

[Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Instituts.]

(Eingegangen am 20. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Laufe der letzten Jahre hat der eine von uns in einer Anzahl von Abhandlungen [1]) gezeigt, dass die drei Imidbasen Piperidin, Coniin und Tetrahydrochinolin sich dann leicht oxydiren lassen, wenn der Imidwasserstoff durch ein Säureradical ersetzt ist. Die Oxydationsproducte sind, wenn man von den bei gemässigter Oxydation aus den Piperylurethanen entstehenden Dehydropiperidinderivaten absieht, Amidosäuren.

Zunächst wurde das Piperidin in der Form des Piperylurethans mittels Salpetersäure zu δ-Amidobuttersäure, in der Form des Benzoylpiperidins mittels Kaliumpermanganats zu δ-Amidovaleriansäure oxydirt; dann wurde das Coniin als Conylurethan mittels Salpetersäure zu Coniinsäure, als Benzoylconiin mit Hülfe von Kaliumpermanganat zu Homoconiinsäure und α-Amidovaleriansäure, endlich das Tetrahydrochinolin mit Hülfe von Permanganat zu Isatinsäure oder *o*-Amidophenylglyoxylsäure oxydirt.

[1]) Die Literatur siehe diese Berichte XXI, 2235, 2236; XXIV, 772. Vergl. auch: Gabriel, diese Berichte XXII, 3335; XXIII, 1767. Bunzel, diese Berichte XXII, 1053.

Durch die im Vorliegenden mitgetheilte Untersuchung sollte nun erstlich ermittelt werden, ob das Radical der Pikrinsäure, welche, ihrer Constitution nach ein Phenol, die Eigenschaften einer Säure besitzt, gleich den wahren Säureradicalen im Stande wäre, die Oxydation der in Rede stehenden Imidbasen in dem oben bezeichneten Sinne zu gestalten; des Weiteren wurde dann das Verhalten der Benzolsulfonderivate des Piperidins und des Tetrahydrochinolins und das Verhalten des Tetrahydrochinolinmethylurethans gegenüber Oxydationsmitteln studirt.

Pikrylpiperidin, $C_5H_{10}N.C_6H_2(NO_2)_3$.

Die Versuche, das Pikrylpiperidin durch die Einwirkung von Piperidin auf Pikrylchlorid in Gegenwart von Alkali in wässeriger Lösung herzustellen, haben zu einem günstigen Resultat nicht geführt; das Pikrylpiperidin wurde daher von uns in der Weise dargestellt, dass wir das Piperidin in bimolecularer Menge auf das in Aether gelöste Pikrylchlorid einwirken liessen. Inzwischen hat Turpin[1]) mitgetheilt, dass er das Pikrylpiperidin aus Pikrylchlorid und Piperidin in Gegenwart von alkoholischem Kali dargestellt hat. Die von Turpin über die Eigenschaften des Körpers gemachten Angaben können wir lediglich bestätigen. Das Pikrylpiperidin krystallisirt aus Aethylalkohol in orangerothen Prismen und Pyramiden, Schmp. 106°. Es ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien; fast unlöslich in Aether, Methylalkohol, Ligroïn und Chloroform; leicht löslich in Benzol und Eisessig. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, verpufft es unter plötzlicher Verkohlung der ganzen Masse.

Bei der Elementaranalyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet		Gefunden		
C_{11}	132	44.59	44.31	—	pCt.
H_{12}	12	4.05	4.26	—	»
N_4	56	18.92	—	18.84	»
O_6	96	32.44	—	—	»
	296	100.00			

Zum Zweck der Oxydation wurde das Pikrylpiperidin der Einwirkung einer wässerigen Kaliumpermanganatlösung in der Siedehitze unterworfen, wobei sich ergab, dass es von dem Oxydationsmittel so gut wie gar nicht angegriffen wurde. Nach längerem Kochen und nachherigem Abkühlen konnte fast die ganze Menge Substanz, welche zu dem Versuch verwendet worden war, zusammen mit wenig Braunstein von der noch tief gefärbten Permanganatlösung abfiltrirt werden. Ein besseres Resultat wurde auch nicht erreicht, wenn das Pikryl-

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 1891, I, 716.

piperidin im zugeschmolzenen Rohr mit Permanganatlösung erhitzt oder wenn es feingepulvert in einer verschlossenen Flasche nahe der Temperatur des siedenden Wassers längere Zeit mit dem Oxydationsmittel durchgeschüttelt wurde.

Nach dem eben geschilderten Verlauf kann die in der Einleitung gestellte Frage als in vollem Umfang beantwortet nicht erachtet werden; denn wenn auch die angestrebte Oxydation nicht erreicht worden ist, so ist es bei der geringen Umsetzung, welche überhaupt stattgefunden hat, sehr wohl möglich, dass lediglich die Unlöslichkeit des zu oxydirenden Körpers das Hinderniss gewesen ist; sind doch alle die bisher derselben Behandlung unterworfenen, acetylsubstituirten Piperidine in heissem Wasser, wenn auch in geringem Grade löslich gewesen.

Als ein sehr energisches Agens erwies sich dem Pikrylpiperidin gegenüber die concentrirte Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur. Indessen ist das Product dieser Reaction, da es als eine harzige, in Natronlauge mit rother Farbe lösliche Masse in einen krystallinischen Körper nicht übergeführt werden konnte, nicht eingehender untersucht worden. Aus demselben Grunde ist die nähere Untersuchung des bei der Einwirkung von Chromsäure in Eisessiglösung entstandenen Oxydationsproductes unterblieben.

Beiläufig mag hier erwähnt werden, dass auch die Reduction des Pikrylpiperidins versucht worden ist. Während aber dieser Process beim *p*-Nitrophenylpiperidin leicht zum *p*-Amidophenylpiperidin geführt hat [1]) muss in unserem Fall angenommen werden, dass während der Reduction ein Zerfall der gepaarten Verbindung eingetreten ist; denn, mochte mit Zinn und Salzsäure oder mit Zink und Essigsäure oder mit Schwefelammonium reducirt worden sein, stets machte sich in der beim Eindampfen braun werdenden Lösung die Anwesenheit von Piperidin durch den Geruch bemerkbar.

Benzolsulfonpiperidin, ($C_5H_{10}N . SO_2C_6H_5$).

Das Benzolsulfonpiperidin ist bereits von Hinsberg [2]) dargestellt und beschrieben worden. Wir haben dasselbe bereits vor Erscheinen jener Publication u. z. auf demselben Wege, nämlich durch Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf Piperidin in Gegenwart wässeriger Alkalilauge dargestellt. Die Ausbeute bei der Darstellung ist mit Leichtigkeit bis auf 90 pCt. der theoretischen zu bringen. Die Angaben Hinsberg's über die Eigenschaften des Körpers können wir im Wesentlichen bestätigen. Der Schmelzpunkt liegt nach unserer Beobachtung bei 92° (nach Hinsberg bei 93—94°). Das Benzolsulfon-

[1]) Lellmann, diese Berichte XXI, 2281.
[2]) Hinsberg, Ann. Chem. Pharm, 265, 182.

piperidin ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heissem; leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und Chloroform. Beim Erhitzen ist es unzersetzt flüchtig.

Die Elementaranalyse ergab die folgenden Werthe:

	Berechnet		Gefunden		
C_{11}	132	58.61	58.22	—	pCt.
H_{15}	15	6.66	7.07	—	»
O_2	32	14.22	—	—	»
S	32	14.22	—	13.98	»
N	14	6.29	—	—	»

Benzolsulfon-δ-amidovaleriansäure,
$C_6H_5 . SO_2 . NH . CH_2(CH_2)_3 . COOH$.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heisser wässeriger Lösung geht das Benzolsulfonpiperidin zu einem beträchtlichen Theil in die Benzolsulfon-δ-amidovaleriansäure über. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn für je 20 g Benzolsulfonpiperidin 35 g Kaliumpermanganat angewendet wurden. Die Ausbeute betrug dann 57 pCt., bezogen auf das Gewicht der angewendeten Substanz oder 50 pCt. der theoretischen. Aus der nach vollzogener Oxydation vom Braunstein abfiltrirten und stark eingeengten Lösung pflegte sich beim Erkalten eine gewisse Menge Benzolsulfonamid abzuscheiden; Salzsäure fällt dann aus der von Neuem filtrirten alkalischen Lösung die neue Säure. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erscheint sie in der Form weisser, perlmutterglänzender Blättchen.

Die Analyse der bei etwa 75° getrockneten Substanz ergab die verlangten Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
C_{11}	132	51.36	51.55	—	pCt.
H_{15}	15	5.84	6.28	—	»
O_4	64	25.90	—	—	»
N	14	5.45	—	—	»
S	32	12.45	—	12.81[1])	»

Die Benzolsulfon-δ-amidovaleriansäure löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien, ziemlich leicht auch in concentrirter Salzsäure, viel weniger leicht in verdünnter. 100 Theile siedenden Wassers lösen 5.8 Theile Säure, die beim Erkalten zum bei Weitem grössten Theil auskrystallisiren. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn und Eisessig; schwer in Benzol und in Chloroform.

[1]) Bei der Schwefelbestimmung wurde, da die Substanz von rauchender Salpetersäure im Rohr auch bei hoher Temperatur nicht vollständig zersetzt wurde, der durch Abdampfen gewonnene Rückstand noch mit Soda und Salpeter geschmolzen.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 97°. Einer Anhydrid- oder Lactambildung scheint die Säure in geringerem Maasse fähig zu sein, als die Benzoylamidovaleriansäure und die substituirten Benzoylamidovaleriansäuren [1]).

Erhitzt man sie nämlich längere Zeit für sich auf 130°, so findet eine Anhydridbildung nicht statt. Erhitzt man sie aber einige Zeit mit Essigsäureanhydrid bis zum Sieden des letzteren und unter Rückfluss, so bildet sich das Anhydrid; denn die mit Wasser gefällte ölige Masse, welche in Aether aufgenommen, bei langsamem Verdunsten desselben im Vacuum krystallisirt, ist in Soda und ätzenden Alkalien in der Kälte nicht löslich. Erst beim Erwärmen geht sie allmählich in Lösung und nun fällt Salzsäure die ursprünglich angewendete gepaarte Amidosäure.

Von den Salzen der Benzolsulfon-δ-amidovaleriansäure sind diejenigen der Alkali- und Erdalkalimetalle, ferner diejenigen des Bleis und des Quecksilbers in Wasser leicht löslich; diejenigen der meisten anderen schweren Metalle wenig löslich.

Das Bariumsalz der Benzolsulfon-δ-amidovaleriansäure wurde dargestellt, indem Barytwasser in die siedende wässerige Suspension der Säure bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzugegeben wurde.

Da aus der durch Einleiten von Kohlensäure vom Baryt befreiten Lösung nichts herauskrystallisirte, wurde die Lösung vollständig zur Trockene verdampft. Der weisse klebrige Trockenrückstand wurde mit absolutem Alkohol angerührt und nach längerem Stehen im Vacuum erhärtete er vollständig zu einer bröckligen krystallinischen Masse.

Eine Bariumbestimmung, welche mit der bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Masse ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

Ber. für $(C_{11}H_{14}O_4NS)_2Ba$		Gefunden
Ba	21.11	21.21 pCt.

Das Zinksalz, $(C_{11}H_{14}O_4NS)_2Zn + 2H_2O$, wird durch Kochen der wässerigen Suspension der Säure mit Zinkoxyd dargestellt und scheidet sich aus wässeriger Lösung in weissen Nadeln aus. Es krystallisirt mit zwei Molekülen Wasser. Die Bestimmung des Wassers in dem lufttrockenen Salz ergab das folgende Resultat:

Ber. für $(C_{11}H_{14}O_4NS)_2Zn + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	5.37	5.82 pCt.

und die Bestimmung des Zinks in dem bei 120° bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz das folgende:

Ber. für $(C_{11}H_{14}O_4NS)_2Zn$		Gefunden
Zn	11.26	11.20 pCt.

[1]) Diese Berichte XXI, 2235 ff.

Das Kupfersalz wird durch Fällen einer neutralisirten Lösung der Säure mit Kupferacetatlösung dargestellt. Beim Erkalten der filtrirten wässrigen Lösung scheiden sich warzenförmige Krystallaggregate aus, die unter dem Mikroscop als aus Prismen zusammengesetzt erscheinen. Das Salz krystallisirt wasserfrei, ist in Alkohol unlöslich, in Wasser schwer löslich.

Eine Kupferbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

Ber. für $(C_{11}H_{14}O_4NS)_2Cu$		Gefunden
Cu	11.04	11.31 pCt.

Das Silbersalz erhält man, wenn man zu der heissen, neutral gemachten Lösung der Säure salpetersaures Silber setzt. Beim Erkalten scheidet sich dann das Salz in schönen seideglänzenden Blättchen aus. Eine Silberbestimmung des wasserfrei krystallisirenden Salzes führte zu dem folgenden Ergebniss:

Ber. für $C_{11}H_{14}O_4NSAg$		Gefunden
Ag	29.67	29.53 pCt.

Die Ester der Benzolsulfon-δ-Amidovaleriansäure scheinen ölige oder bei niedriger Temperatur schmelzende Körper zu sein. Als behufs Darstellung des Methylesters das in Methylalkohol suspendirte Silbersalz mit Jodmethyl am Rückflusskühler behandelt und die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung eingedampft wurde, schied sich ein öliger über Schwefelsäure zähflüssig werdender Körper aus, der in Soda unlöslich war.

Spaltung der Benzolsulfon-δ-Amidovaleriansäure.

Es lag nun nahe, die Benzolsulfon-δ-Amidovaleriansäure in derselben Weise, wie es bei der Benzoyl-δ-Amidovaleriansäure geschehen ist, in ihre Componenten zu zerlegen, in dem vorliegenden Fall in Benzolsulfonsäure und δ-Amidovaleriansäure. Zu dem Zweck wurde die gepaarte Säure mit dem mehrfachen Gewicht concentrirter Salzsäure im Rohr auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Der eingedampfte Rückstand wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, durch ein aschefreies Filter filtrirt und mit Aether gefällt. Der weisse amorphe Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet.

Die Analyse der über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz zeigte, dass hier das benzolsulfonsaure Salz der δ-Amidovaleriansäure vorlag:

Ber. für $C_5H_{11}O_2N \cdot C_6H_5SO_3H$			Gefunden		
C_{11}	132	48.00	47.70	—	pCt.
H_{17}	17	6.18	6.38	—	»
O_5	80	29.10	—	—	»
S	32	11.63	—	—	»
N	14	5.09	—	—	»
	275	100.00.			

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt das Salz bei ca. 105° zu schmelzen, doch bleibt noch ein Theil desselben fest, bis dann die ganze Menge bei 145° zu einer klaren hellen Flüssigkeit geschmolzen ist. Nimmt man sodann mit der erkalteten Probe den Schmelzpunkt noch einmal, so schmilzt das Salz genau bei 107°. Das benzolsulfonsaure Salz der δ-Amidovaleriansäure ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn, Benzol, Chloroform.

In der Voraussetzung, dass sich die Benzolsulfosäure bei höherer als der eben angewendeten Temperatur in Benzol und Schwefelsäure spalten würde, erhitzten wir 5 g der gepaarten Säure mit 15 ccm rauchender Salzsäure und der zur Bindung der frei werdenden Schwefelsäure nothwendigen Menge Chlorbarium (4.75 g) im geschlossenen Rohr einen halben Tag lang auf 250°. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich hier weder Druck, noch Verkohlung, wie es bei einem Vorversuch ohne Zusatz von Chlorbarium in Folge der Einwirkung der freien Schwefelsäure der Fall gewesen war. Der Rohrinhalt, welcher deutlichen Benzolgeruch zeigte, wurde mit Wasser in eine Schaale gespült und nach Zusatz von etwas Chlorbarium zur Trockniss verdampft.

Der eingedampfte pulverisirte Rückstand wurde mit möglichst wenig absolutem Alkohol auf dem Wasserbade extrahirt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und die salzsaure δ-Amidovaleriansäure mit Aether zu fällen versucht. Als dies aber nicht gelang, wurde die mit Aether versetzte alkoholische Lösung vollständig eingedampft und der syrupöse Rückstand über Schwefelsäure und Kalk in's Vacuum gestellt. Nach einigen Wochen war er vollständig zu einer äusserst hygroskopischen Masse erstarrt, die, aus dem Exsiccator herausgebracht, sofort wieder zerfloss. Da die Versuche, die so erhaltene Masse durch Wiederlösen in Alkohol und nachheriges Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether krystallisirt zu erhalten, leider erfolglos blieben, wurde mit dem bis zur Gewichtsconstanz getrockneten, stark nach Baldriansäure riechenden Rohproduct eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche aber die für die salzsaure Amidovaleriansäure berechnete Zahl nicht lieferte. Einen Beweis jedoch, dass die salzsaure δ-Amidovaleriansäure wirklich vorlag, erhielten wir dadurch, dass wir das Product nach Analogie der Baum'schen Syn-

these der Hippursäure[1]) durch Schütteln der mit Alkali im Ueberschuss versetzten Säure mit Benzolsulfonchlorid in Benzolsulfon-δ-Amidovaleriansäure zurückverwandeln konnten.

Benzolsulfonamid, $C_6H_5SO_2NH_2$.

Wie oben bemerkt, pflegt bei der Darstellung der Benzol-δ-Amidovaleriansäure beim Erkalten der vom Braunstein abfiltrirten eingeengten alkalischen Lösung ein Körper auszukrystallisiren, welcher sich als Benzolsulfonamid ausgewiesen hat. Aus Wasser umkrystallisirt, erhält man ihn in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Eine Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
C_6	72	45.86	45.52	—	pCt.
H_7	7	4.46	4.76	—	»
O_2	32	20.38	—	—	»
N	14	8.92	—	8.97	»
S	32	20.38	—	—	»
	157	100.00			

Der Schmelzpunkt des Benzolsulfonamids wird von den verschiedenen Autoren verschieden angegeben:

Otto[2]), welcher diese Verbindung aus dem Benzolsulfonbromid, $C_6H_5SO_2Br$, darstellte, giebt ihn als bei 149° liegend an.

Stenhouse[3]) gewann das Benzolsulfonamid durch trockene Destillation des benzolsulfonsauren Ammoniums und giebt den Schmelzpunkt zu 153° an.

Meyer und Ador[4]) stellten Benzolsulfonamid aus Sulfanilsäure dar und beobachteten als Schmelzpunkt desselben nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol 147—148°.

Hybeneth[5]) endlich, welcher das Benzolsulfonamid aus der Diazoverbindung,

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2NH_2\\N{=}N{-}NO_3\end{cases},$$

darstellte, die er wieder aus dem *m*-Amidobenzolsulfonamid erhalten hatte, giebt den Schmelzpunkt des Benzolsulfonamids bei 156° liegend an.

---

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. IX, 465.
2) Ann. Chem. Pharm. **141**, 374.
3) Ann. Chem. Pharm. **140**, 294.
4) Ann. Chem. Pharm. **159**, 11.
5) Ann. Chem. Pharm. **221**, 206.

Wir können diese verschiedenen Angaben noch um eine weitere vermehren, indem das von uns dargestellte Benzolsulfonamid nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser stets genau den Schmelzpunkt 150° zeigte.

Die andern von den genannten Autoren angegebenen Eigenschaften dieses Körpers können wir nur bestätigen.

Benzolsulfon-Tetrahydrochinolin, $C_9H_{10}NSO_2C_6H_5$.

Nach dem Verhalten, welches das Tetrahydrochinolin bei früheren Versuchen Säurechloriden gegenüber gezeigt hat, war es vorauszusehen, dass sich das Radical des Benzolsulfonchlorids leicht in den Atomcomplex des Tetrahydrochinolins einführen lassen würde, und diese Erwartung hat sich auch bestätigt.

Das zur Ausführung dieser Umsetzung erforderliche Tetrahydrochinolin haben wir nach der von Wischnegradsky und von Hoffmann und Königs vorgeschlagenen Methode durch Reduction von Chinolin mittels Zinns und Salzsäure dargestellt und analog der Art, wie der eine von uns bei der Darstellung des Benzoyltetrahydrochinolins verfahren ist, durch Schütteln der mit Wasser destillirten Base mit Benzolsulfonchlorid und wässriger Natronlauge in Benzolsulfon - Tetrahydrochinolin übergeführt. Dabei zeigte sich nun die auffallende Erscheinung, dass als wir dem Krystallkuchen, den man durch Eindampfen des reducirten Gemisches erhält, im Destillationskolben, um den Kolbeninhalt nicht zu sehr zu verdünnen, festes Aetznatron zusetzten und nun Wasserdampf zwecks Destillation des Tetrahydrochinolins einleiteten, dieser Körper bei deutlich saurer Reaction überdestillirte.

Das Aetznatron gerieth in diesem Falle unter Schwärzung des Kolbeninhalts ins Schmelzen, es trat eine bedeutende Wärme- und Gasentwickelung ein, wodurch das Oel in die Vorlage getrieben wurde, bevor das Alkali alle freie Säure neutralisiren konnte. Es wurde einige Zeit fortgefahren, bei deutlich saurer Reaction zu destilliren, dann der Kolbeninhalt durch rohe Natronlauge alkalisch gemacht und weiter destillirt, indem die beiden Destillate bei saurer und alkalischer Reaction gesondert aufgefangen wurden.

Um nun zu ermitteln, ob das Tetrahydrochinolin bei saurer Reaction des Kolbeninhalts mit Wasserdampf überdestillirt werden kann, wurde bei einem zweiten Versuch ohne Zusatz von Aetznatron oder Natronlauge bei deutlich saurer Reaction des Kolbeninhalts destillirt: in diesem Falle destillirte aber ein ölartiger Körper nicht über.

Dass jedoch das unter dem Einfluss des schmelzenden Alkalis erhaltene saure Destillat wirklich Tetrahydrochinolin gewesen war, ergab sich aus der Identität des benzolsulfonirten Productes mit demjenigen des alkalischen Destillats. Die Destillate wurden in beiden

Fällen unter Zusatz von Alkali bis zur deutlich alkalischen Reaction mit Benzolsulfonchlorid unter zeitweiser Abkühlung geschüttelt. Hierbei schied sich ein Oel ab, das in der Kälte Neigung zum Erstarren zeigte. Es wurde mit Aether extrahirt, aus der ätherischen Lösung wurde beigemengtes unverändertes Chinolin durch Waschen mit verdünnter Salzsäure entfernt, der Aether verdunstet und der ölartige Rückstand, der auf Zusatz von verdünntem Alkohol erstarrte, aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielten wir die gesuchte Verbindung in grossen, weissen Blättchen.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C_{15}	180	65.93	65.99	65.64	—	—	—	—	pCt.
H_{15}	15	5.50	5.80	5.74	—	—	—	—	»
N	14	5.13	—	—	—	—	5.24	5.27	»
S	32	11.72	—	—	11.95	11.55	—	—	»
O_2	32	11.72	—	—	—	—	—	—	»
	273	100.00.							

Das Benzolsulfon-Tetrahydrochinolin ist unlöslich in Wasser, auch in siedendem, schwer löslich in Alkohol, löslich in Aether, Ligroïn, Eisessig und leicht löslich in Benzol und Chloroform. Es schmilzt bei 67° und lässt sich unzersetzt überdestilliren.

Verhalten des Benzolsulfon-Tetrahydrochinolins gegen Oxydationsmittel.

Das Benzolsulfon-Tetrahydrochinolin wurde nun der Behandlung mit Kaliumpermanganat unterworfen in der Voraussetzung, dass es sich zu Benzolsulfonisatinsäure oxydiren lassen würde, so wie bei derselben Behandlung aus dem Benzoyltetrahydrochinolin Benzoylisatinsäure entsteht.

Diese Erwartung bestätigte sich jedoch nicht.

Es zeigte sich nämlich, dass bei dieser Oxydation, die in derselben Weise ausgeführt wurde, wie es bei der Darstellung der Benzolsulfon-δ-amidovaleriansäure beschrieben ist, die Hauptmenge der zu oxydirenden Verbindung sich im unveränderten Zustande im Braunstein wieder vorfand, so dass beim Ansäuern des bis auf ein geringes Volumen eingeengten alkalischen Filtrats unter Kohlensäure-Entwickelung nur eine äusserst geringe Menge (einige Centigramm aus 10 g Base) eines gelben amorphen Körpers, der sich vollständig in Soda löste und beim Ansäuern wieder ausfiel, erhalten wurde. Bemerkenswerth ist es, dass die Lösungen dieses Körpers sämmtlich prachtvolle violette Fluorescenz zeigen. Eine kleine Probe der erhaltenen Substanz erhitzten wir in einem trocknen Reagirrohr vorsichtig bis zum Schmelzen, in der Absicht, etwa vorhandene substituirte

Isatinsäure in ihr Anhydrid überzuführen. Dabei zeigte sich deutlicher Mercaptangeruch. Als wir aber mit der so vorbereiteten Probe die Indopheninreaction anstellten, trat eine Blaufärbung nicht ein, ein Beweis, dass Isatin hier nicht vorlag. Die Oxydation war also in dem vorliegenden Fall anders verlaufen als beim Benzoyltetrahydrochinolin.

Um eine zur Analyse der fraglichen Säure ausreichende Menge Substanz zu erhalten, behandelten wir stets 2 g Benzolsulfontetrahydrochinolin mit 8 g Kaliumpermanganat und dampften die Filtrate vom Braunstein aus 6 Versuchen zusammen ein. Die so erhaltene Menge der Säure wurde, da sie sich weder aus Wasser, noch aus Alkohol umkrystallisiren liess, in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung durch ein aschefreies Filterchen filtrirt und mit Wasser gefällt.

Eine Analyse der so gereinigten, aber amorph gebliebenen, bei 100^0 getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

	Gefunden				
C	55.75	—	—	—	pCt.
H	4.63	—	—	—	»
N	—	6.09	—	—	»
S	—	—	10.87	10.94	»

Eine Gegenüberstellung der Werthe für die Benzolsulfonisatinsäure (C : 55.09; H : 3.61; N : 4.95; S : 10.49 pCt.) zeigt, dass diese Säure hier nicht wohl vorliegen konnte.

Leider war es uns nicht möglich, aus den gefundenen Zahlen die Zusammensetzung und die Constitution der neuen Säure zu ermitteln; die Analyse des Silbersalzes, von dem leider eine für eine genaue Analyse ausreichende Menge nicht vorlag, zeigte nur, dass die Säure einbasisch war.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die neue Säure bei 190^0 zu schmelzen und ist bei ca. 207^0 unter Zersetzung vollständig zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen. Sie hat einen äusserst bitteren, demjenigen des Chinins ähnlichen Geschmack und ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Durch anhaltendes Kochen mit viel Wasser geht sie in Lösung; beim Erkalten dieser Lösung fallen Krystalle aus, welche, wenn sie wieder in Lösung gebracht werden, die Fluorescenz nicht zeigen und glatt bei 207^0 schmelzen. Zu unserem Bedauern ist es uns bis jetzt trotz vielfacher Bemühungen nicht möglich gewesen, von diesen Krystallen eine zur Analyse hinreichende Menge zu erhalten, indem sich das Rohproduct nur sehr wenig in siedendem Wasser löst und nachher nur schwierig eine Krystallisation zu erreichen ist. Es scheint daher auch, dass beim Concentriren der Mutterlauge Zersetzung eintritt. Wir können nur noch die Thatsache constatiren, dass auch diese Krystalle die Indopheninreaction nicht zeigen.

Wie bei der Darstellung der Benzolsulfon-δ-Amidovaleriansäure als Nebenproduct Benzolsulfonamid auftrat, so scheint es auch hier zu entstehen; denn die vom Braunstein abfiltrirte alkalische Lösung lieferte beim Erkalten eine geringe Menge eines gelben Körpers, der aus Wasser umkrystallisirt aus dieser Lösung sodann in Form kleiner Nadeln erhalten wurde. In Alkohol ist er schwer löslich und fällt aus dieser Lösung in amorphem Zustande wieder aus. Beide Lösungen zeigen dieselbe Fluorescenz wie die Lösung der Säure. Der Körper ist in Alkalien und Sodalösung unlöslich, fast unlöslich in Aether und Benzol und schmilzt, im Capillarrohr erhitzt, glatt bei 147° zu einer hellgelben Flüssigkeit.

Wenn man das Benzolsulfon-Tetrahydrochinolin der Oxydation mit rauchender Salpetersäure unterwirft, so erhält man einen gelben Körper, der in Soda unlöslich ist und wahrscheinlich ein Nitroproduct darstellt, da er, in die Flamme gebracht, rasch verpufft. Er wurde nicht näher untersucht.

Da wir durch Oxydation des Benzolsulfon-Tetrahydrochinolins nicht zu der Benzolsulfonisatinsäure gelangen konnten, so versuchten wir, sie synthetisch aus Isatin durch Kochen desselben mit Natronlauge und nachheriges Schütteln der Lösung des isatinsauren Natrons mit Benzolsulfonchlorid zu gewinnen, in derselben Weise, wie der eine von uns[1]) Benzoylisatinsäure synthetisch aus Isatin darstellte. Es zeigte sich indessen, dass das Isatin stets unverändert wieder ausgefällt wurde und auf diese Weise nicht in Benzolsulfonisatinsäure übergeführt werden konnte.

Tetrahydrochinolinmethylurethan, $C_9H_{10}N.CO.OCH_3$.

Von dem Gedanken ausgehend, dass das Tetrahydrochinolin in Form seines Urethans vielleicht leichter zu oxydiren sei, als in Form seiner Benzolsulfonverbindung, stellten wir zunächst das bisher noch nicht bekannte Tetrahydrochinolinmethylurethan dar:

Lässt man moleculare Mengen Tetrahydrochinolin und Chlorkohlensäuremethylester unter guter Abkühlung auf einander einwirken, so vereinigen sich die beiden Körper mit heftiger Reaction unter Austritt von Salzsäure zu einem ölartigen Product, das in der Kälte Tendenz zum Festwerden zeigt, jedoch nicht vollständig erstarrt. Man thut gut, die frei werdende Salzsäure nach jedesmaliger Zugabe von Chlorkohlensäureester mit Natronlauge zu neutralisiren. Wird das halbstarre Product in Aether gelöst, aus der ätherischen Lösung etwa noch beigemengtes Tetrahydrochinolin durch Waschen mit verdünnter Salzsäure entfernt und der Aether dann verdunstet, so hinterbleibt

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 772.

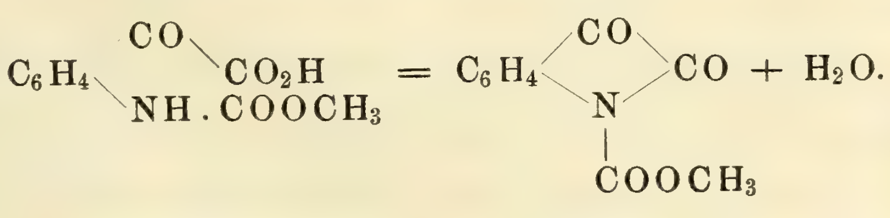
ein hellgelbes Oel, das im Vacuum über Schwefelsäure zu centrisch gelagerten nadelförmigen Krystallen erstarrt, welche, an die Luft gebracht, wieder zerfliessen.

Da ein Umkrystallisiren der erstarrten Krystallmasse nicht möglich war, wurde mit der im Exsiccator zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz eine Analyse ausgeführt, welche befriedigende Resultate ergab:

	Berechnet		Gefunden		
C_{11}	132	69.11	68.81	—	pCt.
H_{13}	13	6.81	6.95	—	»
N	14	7.33	—	7.32	»
O_2	32	16.75	—	—	»
	191	100.00			

Das Tetrahydrochinolinmethylurethan schmilzt im Capillarrohr bei etwa 35°. Es ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, selbst beim Kochen mit diesen Agentien zersetzt es sich nicht; es ist löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Unterwirft man nun das Tetrahydrochinolinmethylurethan der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Siedehitze in der oben angegebenen Weise, so erhält man einen in rothen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 175°, der in Soda zum grössten Theil unlöslich ist. Mit Vitriolöl und thiophenhaltigem Benzol geschüttelt, zeigt er deutliche Indopheninreaction, so dass wir zu der Ueberzeugung gelangt sind, dass hier ein Isatin entstanden ist, dessen Imidwasserstoff durch die Gruppe $COOCH_3$ ersetzt ist; die zuerst sich bildende substituirte Isatinsäure hätte sich nach dieser Voraussetzung in ihr Anhydrid und Wasser gespalten:



Eine Stickstoffbestimmung ergab 8.81 pCt.; da Isatin 9.52 pCt., Isatinmethylurethan 6.81 pCt. Stickstoff verlangt, so vermuthen wir, dass das wahrscheinlich vorliegende Isatinmethylurethan mit dem durch Abspaltung der $COOCH_3$-Gruppe entstandenen Isatin verunreinigt war.

Führt man die Oxydation mit Permanganat in der Kälte aus, so bildet sich in äusserst geringer Ausbeute ein Körper, der sich durch seine glatte Löslichkeit in Sodalösung als reine Säure ausweist. Er schmilzt bei 155—156°. Daraus aber, dass eine Probe der über ihren Schmelzpunkt erhitzten Substanz die Indopheninreaction nicht gab, folgt, dass in diesem Falle das Tetrahydrochinolin nicht zu

Isatin oxydirt worden war. Anzunehmen ist, dass die Oxydation hier in ähnlicher Weise verlaufen ist, wie die Oxydation des Acetyltetrahydrochinolins zu Oxalylanthranilsäure[1]).

Eine Analyse der Substanz konnte wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Dinitrotetrahydrochinolinmethylurethan, $C_9H_8(NO_2)_2N.COOCH_3$.

Trägt man Tetrahydrochinolinmethylurethan in der Kälte vorsichtig in rauchende Salpetersäure ein, so tritt eine heftige Reaction ein, indem die Flüssigkeit sich tief dunkelbraun färbt. Giesst man diese Lösung dann nach einiger Zeit unter Umrühren in Wasser, so scheidet sich ein gelber Körper ab, der in Soda vollständig unlöslich ist. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt erhält man ihn in Form goldgelber, glänzender, nadelförmiger Krystalle, die bei 174^0 unter Zersetzung schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden		
C_{11}	132	46.97	46.77	—	pCt.
H_{11}	11	3.93	4.31	—	»
N_3	42	14.95	—	14.80	»
O_6	96	34.15	—	—	»
	281	100.00.			

Das Dinitrotetrahydrochinolinmethylurethan ist sehr beständig, da es durch Kochen mit Wasser, Alkalien, Säuren, auch Eisessig, nicht verändert wird. Es ist unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in absolutem Alkohol, löslich in Benzol. In die Flamme gebracht verpufft es.

Versuche, das Dinitroproduct in Dinitrotetrahydrochinolin, Kohlensäure und Methylalkohol durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr zu spalten, desgleichen die Versuche, den Körper zu reduciren, welche in der verschiedensten Weise (mit Zinn und Salzsäure, mit Schwefelammonium, mit Jodwasserstoff und Phosphor) angestellt wurden, führten nicht zu dem gewünschten Ziel. Stets trat Verharzung ein und ein krystallisirter Körper konnte nicht gewonnen werden.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 734.

597. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

[IV. Abhandlung.]

(Eingegangen am 18. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Campherarten.

2. Theil.

In einer neulichen Abhandlung [1]) habe ich über einige den Campherarten zugehörige Verbindungen und deren Abkömmlinge Versuche mitgetheilt, welche bezweckten, die Constitution dieser Körper mittelst chemischer Methoden festzustellen. Hand in Hand mit diesen Arbeiten hat auch eine spectrometrische Untersuchung der dargestellten Verbindungen stattgefunden und der Nutzen einer solchen Combination chemischer und physikalischer Hülfsmittel hat sich gerade bei dieser Gelegenheit besonders deutlich erwiesen. In manchen Fällen konnten Erscheinungen, die sonst einer mühsameren Nachforschung bedurft hätten, durch gleichzeitige Anwendung beider Methoden leicht aufgehellt und alsbald die Wege gefunden werden, auf welchen das entscheidende Experiment einzusetzen hatte. Es ist dies auch in der vorgenannten Abhandlung an geeigneten Orten angedeutet und in einigen Fällen das Ergebniss der physikalischen Ermittelung, jedoch ohne Zahlenangaben, bereits erwähnt worden. Im Nachstehenden sollen nun diese spectrometrischen Untersuchungen nebst einigen anderen physikalischen Beobachtungen im Einzelnen mitgetheilt werden.

Zur Bestimmung der Brechungsindices standen mir drei Apparate zur Verfügung: Ein Pulfrich'sches Totalreflectometer (sogen. Refractometer für Chemiker), ein wegen seiner Einfachheit, Zuverlässigkeit und Wohlfeilheit für den täglichen Laboratoriumsgebrauch besonders empfehlenswerthes Instrument [2]). Ferner benutzte ich ein Spectrogoniometer von R. Fuess in Berlin, welches den Brechungsindex auf vier Decimalen sicher angiebt und endlich ein prachtvolles Spectrometer von Max Hildebrand in Freiberg in Sachsen. Dieses für meine Zwecke besonders angefertigte und auch für höhere Temperaturen adaptirte Instrument soll später näher beschrieben werden. Es giebt 10 Secunden direct an und gestattet bequem 5 Secunden zu schätzen, so dass der Brechungsindex sogar bis in die fünfte Decimale genau

---

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3373 (1891).

[2]) Preis 150 Mark, Verfertiger Max Wolz in Bonn. Erreichbare Genauigkeit des Brechungsindex: Ungefähr eine Einheit der vierten Decimale.

bestimmbar ist. Es wurden in vielen Fällen die Beobachtungen zur Controlle mit zwei der genannten Instrumente, einem Spectrometer und dem Totalreflectometer, durchgeführt.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts bediente ich mich, wo dies nur anging, des schon seit Jahren von mir benutzten, nach dem Sprengel'schen Princip gebauten Pyknometers [1]), bei weniger liquiden Substanzen brauchte ich das gewöhnliche, enghalsige Maassfläschchen und bei besonders zähflüssigen, deren mehrere zur Untersuchung kamen, das erst vor Kurzem von mir beschriebene Vacuumpyknometer [2]).

Die Einzelheiten des Beobachtungsverfahrens brauchen hier nicht mehr beschrieben zu werden, da dies bereits in meinen anderweitigen Mittheilungen geschehen ist [3]).

Es bedeutet im Folgenden d^t_4 das bei der Temperatur t bestimmte, auf Wasser von 4^0 und den leeren Raum bezogene specifische Gewicht. Dasselbe wurde stets bei 20^0 gemessen, und dieser Werth d^{20}_4 ist zuerst angeführt, ferner auch bei derjenigen Temperatur, bei welcher die Brechungsindices festgestellt wurden. Dieselben sind mit n bezeichnet, unter Angabe der betreffenden Lichtart. Benutzt wurde in der Regel die mit Kalium, Lithium, Natrium und Thallium gefärbte Flamme, ferner die vier Linien des durch den Inductionsfunken zum Glühen erhitzten Wasserstoffs: H_α, H_β, H_γ und meist auch H_δ. Das specifische Brechungsvermögen $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{N}$ ist in der Regel für die Linien H_α, Na und H_γ angeführt, ebenso die Molecularrefraction $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$. Es bedeutet zum Beispiel $\mathfrak{N}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_\alpha$ das specifische und das mit dem Moleculargewicht P multiplicirte Molecularbrechungsvermögen für den Strahl α des Wasserstoffspectrums. Als specifische Dispersion bezeichne ich die Differenz des specifischen Brechungsvermögens für den Strahlungsbezirk H_γ bis H_α, also $\frac{n_\gamma^2-1}{(n_\gamma^2+2)d} - \frac{n_\alpha^2-1}{(n_\alpha^2+2)d} = \mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ und als Moleculardispersion demnach den Werth $\left(\frac{n_\gamma^2-1}{n_\gamma^2+2}\right)\frac{P}{d} - \left(\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$.

Zur Ermittlung der »berechneten« Molecularrefractionen und Moleculardispersionen dienten die sogenannten »Saturationsformeln« der Körper, welche die Bindungsverhältnisse ausdrücken. Es bedeutet O''

1) J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 203, 4 (1880).

2) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 182 (1891).

3) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 286 und 644 (1891); auch Ann. Chem. Pharm. 200, 139 und 203, 1 (1880).

das Carbonylsauerstoffatom, $O^{<}$ das an zwei Kohlenstoffatome gebundene oder Aethersauerstoffatom, und O' den Hydroxylsauerstoff. Mit |= wird die Aethylenbindung bezeichnet. Die den Berechnungen zu Grunde gelegten Atomrefractionen in Bezug auf die rothe Wasserstofflinie H_α und die Atomdispersionen sind die vor Kurzem von mir neu abgeleiteten Werthe[1]). Für das Natriumlicht wurden die von Conrady[2]) berechneten Atomrefractionen benutzt.

Menthyläthyläther, $C_{10}H_{19}OC_2H_5 = C_{12}H_{24}O^{<}$.

Von den in der vorigen Abhandlung erwähnten Abkömmlingen des Menthols wurde nur der hier genannte Aether einer spectrometrischen Untersuchung unterworfen. Das wie dort angegeben dargestellte Präparat zeigte den Siedepunkt 103.5—104.5°, B_0 24 mm, und 211.5—212°, B_0 750 mm, und lieferte folgende Constanten:

Dichte	Brechungsindices n bei 17.1°.			
$d\frac{20}{4}$	K	Li	H_α	Na
0.8513	1.43869	1.44085	1.44125	1.44347
$d\frac{17.1}{4}$	Tl	H_β	H_γ	
0.8535	1.44595	1.44897	1.45358	

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{N} \qquad \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$$

$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.3096	0.3109	0.3170	0.0074	56.96	57.21	58.34	1.38
Molecular-Refraction und Dispersion berechnet für $C_{12}H_{24}O^{<}$:				56.51	56.91		1.34

Aus vorstehenden Zahlen ergiebt sich, dass die für die rothe Wasserstofflinie beobachtete Molecularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ und die für Natriumlicht gemessene $\mathfrak{M}_{Na}$ vortrefflich übereinstimmen mit den für die Saturationsformel $C_{12}H_{24}O^{<}$ berechneten Werthen. Denn für $\mathfrak{M}_\alpha$ beträgt der Unterschied zwischen der Beobachtung und der Rechnung nur + 0.45 und für $\mathfrak{M}_{Na}$ sogar nur + 0.31. In beiden Fällen hält sich die Differenz in den zulässigen Fehlergrenzen. Bei Gegenwart einer Aethylenbindung hätte dagegen $\mathfrak{M}_\alpha$ um 1.84 und $\mathfrak{M}_{Na}$ um 1.71 höher gefunden werden müssen als die Formel $C_{12}H_{24}O^{<}$ verlangt. Die Molecularrefraction für beide Lichtarten bestätigt also den aus dem chemischen Verhalten folgenden Schluss, dass in den Mentholderivaten keine Aethylenbindung, sondern eine Ringschliessung vorhanden ist.

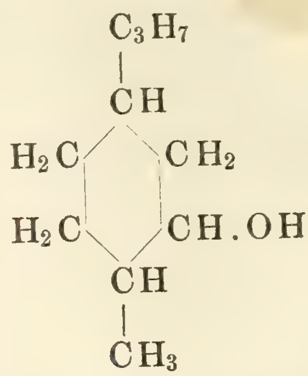
---

[1]) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chem. 7, 140; diese Berichte XXIV, 1823 (1891).

[2]) E. Conrady, Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 210 (1889).

Zu denselben Ergebnissen führte auch schon die Untersuchung des Menthols selbst und die des Menthons. Aus den Messungen von Gladstone und Dale ergiebt sich für Menthol $\mathfrak{M}_\alpha = 47.52$, während die Rechnung für die Saturationsformel $C_{10}H_{20}O'$ 47.22 liefert. Für Menthon ist nach Atkinson und Yoshida's Beobachtungen $\mathfrak{M}_\alpha = 45.93$, während die Rechnung für $C_{10}H_{18}O''$ 45.83 verlangt[1]). Beckmann[2]) giebt für die der rothen Wasserstofflinie ($H_\alpha = C$) nahe benachbarte Lithiumlinie die Molecularrefraction des Menthons zu 46.10 an, was also mit der Theorie gleichfalls gut übereinstimmt.

Die aus den chemischen Eigenschaften der Mentholabkömmlinge gezogene Schlussfolgerung, dass diese Körper als Derivate des Hexahydrocymols aufzufassen sind, wird also durch die Molecularrefraction in allen Fällen bestätigt und der Constitutionsformel



für das Menthol selbst kommt demnach ein sehr hoher Grad von Wahrscheinlichkeit zu[3]).

Von besonderem Interesse ist auch die Vergleichung der gemessenen mit der berechneten Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$. Ich habe vor Kurzem gezeigt[4]) dass diese Constante sich bei den kettenförmigen Verbindungen der Fettreihe ebenso aus der Zusammensetzung voraus berechnen lässt wie die Molecularrefraction. Bei den olefinischen und überhaupt bei denjenigen Körpern, welche Aethylenbindungen enthalten, ist dies mit hinreichender Genauigkeit zur Zeit noch nicht möglich, da das Dispersionsäquivalent der Aethylenbindung nicht unveränderlich, sondern von verschiedenen constitutiven Einflüssen, die noch nicht genügend erforscht sind, abhängig ist. Es war nun von Wichtigkeit zu erfahren, wie sich die ringförmigen Gebilde in Bezug auf die Dispersion verhalten, ob etwa die Ringschliessung ebenfalls einen Dispersionszu-

---

[1]) Man vergleiche meine 2. Mittheilung über die Terpene und deren Abkömmlinge, diese Berichte XXI, 457 (1888). Oben sind für die »berechneten« Werthe die neuen Atomreactionen benutzt worden.

[2]) E. Beckmann, Ann. Chem. Pharm. **250**, 329 (1889).

[3]) Die Orthostellung des Sauerstoffs zum Methyl ist noch nicht entschieden.

[4]) J. W. Brühl, Zeitschr. für physik. Chem. 7, 140: diese Berichte XXIV, 1823 (1891).

wachs hervorbringt, wie die Aethylen- und Acetylenbindung. In diesem Falle würde das Zerstreuungsvermögen der Körper eine so verwickelte Zustandsäusserung darstellen, dass an eine praktische Verwerthbarkeit derselben für chemische Zwecke nicht so bald zu denken wäre. Glücklicher Weise ist dem aber nicht so, vielmehr hat sich ergeben, dass die Moleculardispersion sich gegenüber der Ringschliessung gerade so verhält wie die Molecularrefraction, so dass sich beide Constanten in erwünschtester Weise controlliren.

Die Thatsache, dass die Molecularrefraction eines Körpers durch eine ringschliessende Bindung nicht oder kaum merklich beeinflusst wird, ist bekanntlich zuerst am Benzol und seinen Abkömmlingen nachgewiesen worden [1]). Die aromatischen Körper, überhaupt alle diejenigen cyclischen, welche Aethylengruppen enthalten, eignen sich aber nicht zur Untersuchung des Einflusses der Ringschliessung auf die Dispersion, wegen der vorher erwähnten unregelmässigen Einwirkung der Aethylenbindung. Die Abkömmlinge der Terpene sind dagegen für den genannten Zweck besonders werthvoll, indem eine stattliche Anzahl dieser Körper nicht nur aus monocyclischen, sondern sogar aus polycyclischen Gebilden ohne Aethylengruppen besteht. Mit Hilfe dieser Verbindungen hat sich denn auch die erwähnte Frage entscheiden lassen.

Der Menthyläthyläther ist ein monocyclisches Gebilde. Aus der Formel $C_{12}H_{24}O^{<}$ berechnet sich ohne Berücksichtigung der Ringschliessung die Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ zu 1.34. Hätte man es im vorliegenden Falle nicht mit einem ringförmigen, sondern mit einem olefinischen Gebilde zu thun, wäre also die Saturationsformel $C_{12}H_{24}O^{<}\,_{|}^{=}$, so müsste nach allen derzeitigen Erfahrungen die Moleculardispersion viel höher, nämlich um *ungefähr* 0.23 (genau lässt sich dies aus den oben angeführten Gründen nicht feststellen) gefunden worden sein, demnach zu etwa 1.57, während die Beobachtung $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 1.38$ ergab. Die Abweichung überschreitet bei weitem die möglichen Versuchsfehler, welche 2 bis 3 Einheiten der vierten Decimale im specifischen Zerstreuungsvermögen erreichen können, bei dem Moleculargewicht 184 des Menthyläthyläthers sonach für die Moleculardispersion nur beiläufig 0.05 betragen dürfte.

Nimmt man dagegen die Saturationsformel $C_{12}H_{24}O^{<}$, welche der obigen Structur des Menthyläthers entspricht, an, so weicht die berechnete Moleculardispersion 1.34 von der beobachteten 1.38 nur um 0.04 ab, hält sich also innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen. Aus dieser Uebereinstimmung ist also zu ersehen, dass die im vorliegenden Körper enthaltene ringschliessende Bindung in der That ohne wahrnehm-

---

[1]) J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. **200**, 139 (1880); Zeitschr. für physik. Chem. **1**, 307 (1887).

baren Einfluss auf die Moleculardispersion ist, gerade so wie in solchem Falle auch keine Einwirkung auf die Molecularrefraction stattfindet.

Dass diese Erscheinung keineswegs auf Kohlenstoffringe beschränkt ist, sondern auch bei den aus Sauerstoff und Kohlenstoff zusammengefügten statthat, geht aus den neulich [1]) von mir discutirten Beobachtungen für Paraldehyd und für Epichlorhydrin hervor. Die Moleculardispersion dieser Körper entspricht ebenso wie ihre Molecularrefraction den betreffenden Saturationsformeln $C_6H_{12}O_3^<$ und $C_3H_5ClO^<$, ohne irgend einen Einfluss der Ringschliessung erkennen zu lassen.

Die einfachen Bindungen eines cyclischen Gebildes unterscheiden sich also in nichts von denjenigen eines kettenförmigen Gebildes. Bei der Ableitung der Moleculardispersion aus der Elementarzusammensetzung kommen beide Bindungsarten eben so wenig in Rechnung wie bezüglich der Refraction.

Dieses Resultat war nicht mit Bestimmtheit voraus zu sehen. Seine Feststellung giebt uns in der Moleculardispersion ein neues Mittel an die Hand, um in zweifelhaften Fällen zu entscheiden, ob ein Körper von der Zusammensetzung $C_n H_{2n}$ oder $C_n H_{2n} - x H_2$ ein kettenförmig olefinisches, ein alicyclisches oder ein arocyclisches Gebilde darstellt. Im Folgenden werden wir dies Resultat bestätigt und erweitert finden.

Aethylcampher, $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O = C_{12}H_{20}O''$.

Wie schon in der vorhergehenden Abhandlung Erwähnung fand, ist der Campher bereits mehrfach in Bezug auf seine Molecularrefraction untersucht worden, jedoch wegen seines hohen Schmelzpunktes stets nur in Lösungen. Dass aber derartige Messungen nur mit Vorsicht zu gebrauchen sind und zuweilen ganz irre führen können, lässt sich gerade in der Terpengruppe in einigen Fällen nachweisen. So hat z. B. Kanonnikoff [2]) aus Versuchen an Lösungen von Campher und von Monobromcampher in Benzol und in Weingeist den Schluss gezogen, dass in dem Campher keine Aethylenbindung vorhanden sei, aber wohl im Monobromcampher. Dieser in Bezug auf den letzteren Körper durch keine andere Thatsache gestützte Schluss wird aber hinfällig durch die in der vorigen Abhandlung angeführte Umwandlung des Bromcamphers in Camphocarbonsäure mittelst Natrium und Kohlensäure. Denn die Camphocarbonsäure enthält, wie aus meiner vorigen Abhandlung und namentlich auch aus dem Folgenden ersichtlich, bestimmt keine Aethylenbindung. Kanonnikoff [3]) untersuchte auch den flüssigen Aethylcampher und fand

---

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 656 (1891)

[2]) J. Kanonnikoff, Journ. pr. Chem. 31, 344 und 503 (1885).

[3]) Derselbe a. a. O. 352 und 503.

in demselben keine Aethylenbindung. Ich habe es für wünschenswerth erachtet, diesen Versuch zu wiederholen und kann die Angabe des genannten Forschers bestätigen.

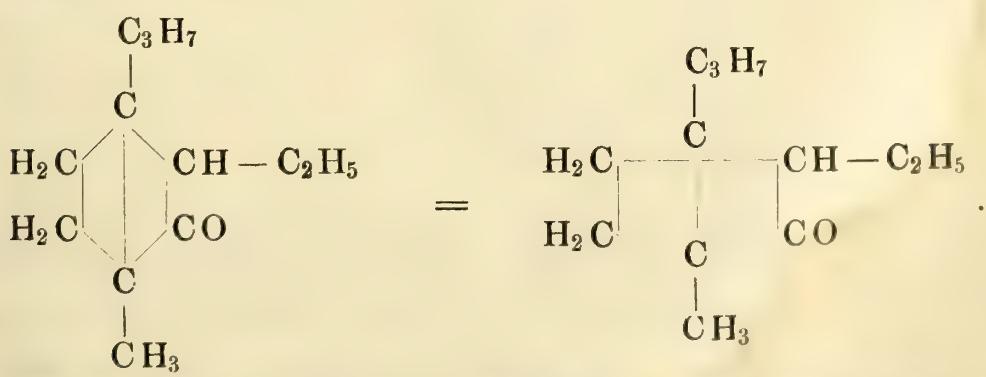
Es gelingt, wie ich in der vorhergehenden Mittheilung darlegte, schwer, den Aethylcampher im Zustande vollendeter Reinheit zu erhalten. Das von mir dargestellte Präparat destillirte bei 39 mm Druck zwischen 131—136° und enthielt wahrscheinlich eine kleine Menge Diäthylcampher. Es wurden bei der spectrometrischen Untersuchung folgende Resultate erhalten:

Dichte	Brechungsindices n bei 24.3°.			
d_4^{20}	K	Li	H_α	Na
0.9372	1.46356	1.46584	1.46624	1.46864
$d_4^{24.3}$	Tl	H_β	H_γ	
0.9340	1.47131	1.47453	1.47938	—

$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.2967	0.2980	0.3038	0.0071	53.40	53.64	54.69	1.29
	berechnet für	$C_{12}H_{20}O''$:		52.77	53.32	—	1.27

Ein Vergleich der beobachteten Molecularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ mit der für die Saturationsformel $C_{12}H_{20}O''$ berechneten ergiebt einen Unterschied von 0.63. Da das specifische Brechungsvermögen in der Regel bis auf ca. 3 Einheiten der dritten Decimale genau ist, so würde bei dem Moleculargewicht 180 des Aethylcamphers der Versuchsfehler in Bezug auf die Molecularrefraction ungefähr 0.54 betragen. Die gefundene Differenz überschreitet demnach den möglichen Versuchsfehler nicht wesentlich. Noch besser ist die Uebereinstimmung für Natriumlicht. Zwischen dem beobachteten Werth von $\mathfrak{M}_{Na}$ und dem berechneten erreicht die Discrepanz nur den Betrag von 0.32.

Im Aethylcampher ist daher bestimmt keine Aethylenbindung enthalten. Da nun diese Substanz der Reihe $C_nH_{2n}O'' - 2H_2$ angehört, so folgt daraus, dass sie ein bicyclisches System darstellt, entsprechend der aus dem chemischen Verhalten des Camphers abgeleiteten Constitutionsformel:



Für die Saturationsformel $C_{12}H_{20}O''$ berechnet sich die Moleculardispersion zu 1.27, während die Beobachtung für $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ den

praktisch identen Werth 1.29 lieferte. Hieraus ergiebt sich, dass die Schliessung des Sechsringes, wie auch bei dem Menthyläther, auf die Dispersion ohne Einfluss ist und desgleichen die Bildung zweier Tetramethylenringe. Oder mit anderen Worten: *Eine Parabindung im Benzolsechseck übt auf die moleculare Farbenzerstreuung ebenso wenig einen sichtbaren Effect aus, wie auf das moleculare Lichtbrechungsvermögen.* Um diesen Satz von fundamentaler Bedeutung über allen Zweifel sicher zu stellen, wurde zunächst das folgende, leicht in tadelloser Reinheit darzustellende Campherderivat untersucht.

Camphocarbonsäureäthylester,

$C_{10}H_{15}(CO_2C_2H_5)O = C_{13}H_{20}O''_2O^{<}$.

Das bei 21 mm Druck zwischen 166.8 bis 167.8° übergegangene Präparat ergab folgende Resultate:

Dichte	Brechungsindices n bei 24.3°.			
d^{20}_4	K	Li	H_α	Na
1.0563	1.46830	1.47067	1.47106	1.47356
$d^{24.3}_4$	Tl	H_β	H_γ	H_δ
1.0528	1.47628	1.47962	1.48454	1.48753

$\mathfrak{R}_{Li}$	$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_{Tl}$	$\mathfrak{R}_\gamma$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	
0.2653	0.2655	0.2667	0.2680	0.2720	0.0065	
$\mathfrak{M}_{Li}$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_{Tl}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	
59.43	59.48	59.75	60.04	60.93	1.45	
berechnet:	59.12	59.78	—	—	1.41	für $C_{13}H_{20}O''_2O^{<}$

Zur Controlle wurden die Messungen bei einer anderen Temperatur und mit anderen Instrumenten wiederholt und hierbei Folgendes gefunden:

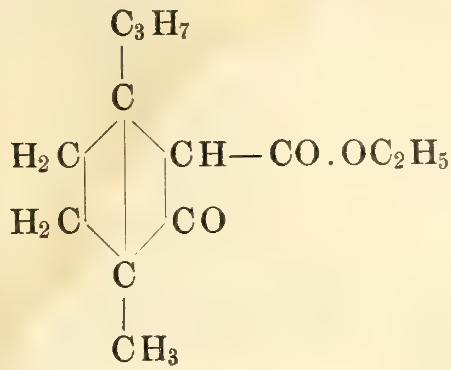
Dichte	Brechungsindices n bei 26.7°.		
$d^{26.7}_4$	Li	Na	Tl
1.0509	1.46971	1.47277	1.47521

$\mathfrak{R}_{Li}$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_{Tl}$
0.2654	0.2668	0.2680
$\mathfrak{M}_{Li}$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_{Tl}$
59.44	59.77	60.04

Ein Vergleich des specifischen Brechungsvermögens $\mathfrak{R}$, oder des molecularen $\mathfrak{M}$ für die zu beiden Versuchsreihen benutzten Lichtarten, Li, Na, Tl, ergiebt eine fast absolute Identität der Resultate.

Vergleicht man nun für rothes Wasserstoff- und für Natriumlicht die gefundenen Molecularrefractionen $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ mit den entsprechenden, unter Zugrundelegung der Saturationsformel $C_{13}H_{20}O''_2O^{<}$

berechneten Werthen, so ergiebt sich in beiden Fällen eine ausgezeichnete Uebereinstimmung. Der Camphocarbonsäureester enthält also ebenfalls keine Aethylenbindung und ist als ein bialicyclisches Gebilde aufzufassen, entsprechend der in der vorigen Abhandlung chemisch begründeten Constitutionsformel:



Da nun auch die beobachtete Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ mit der für $C_{13}H_{20}O''_2O^{<}$ berechneten, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, nahezu ganz identisch ist, so hat der vorher beim Aethylcampher ausgesprochene Satz von der optischen Indifferenz der Ringschliessungen und der Parabindung eine vollkommene Bestätigung erfahren.

Camphocarbonsäurekohlensäureäthylester,

$$C_{10}H_{14}(CO_2C_2H_5)—O—CO_2C_2H_5 = C_{16}H_{24}O''_2O^{<}_3 |=.$$

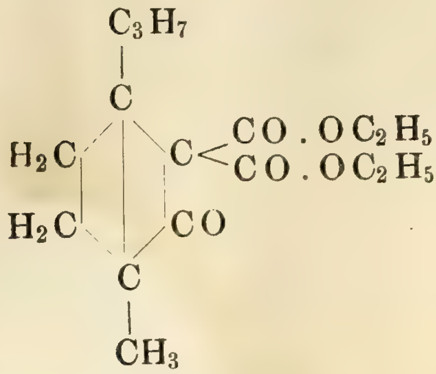
Das aus Camphocarbonsäureester, Natrium und Chlorkohlensäureester dargestellte, bei gewöhnlichem Druck undestillirbare, bei 20 mm zwischen 179.5° und 181.5° (F. i. D.) übergegangene Präparat stellt ein fast farbloses, sehr zähflüssiges Liquidum dar. Es ergab folgende Werthe:

Dichte	Brechungsindices n bei 19.4°.			
d^{20}_{4}	K	Li	H_α	Na
1.0759	1.46818	1.47088	1.47147	1.47417
$d^{19.4}_{4}$	Tl	H_β	H_γ	H_δ
1.0765	1.47734	1.48140	1.48729	1.49098

$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.2599	0.2611	0.2673	0.0074	76.92	77.30	79.12	2.20
berechnet für $C_{16}H_{24}O''_3O^{<}_2$:				74.61	75.47	—	1.77
berechnet für $C_{16}H_{24}O''_2O^{<}_3$ |=:				75.77	76.57	—	—

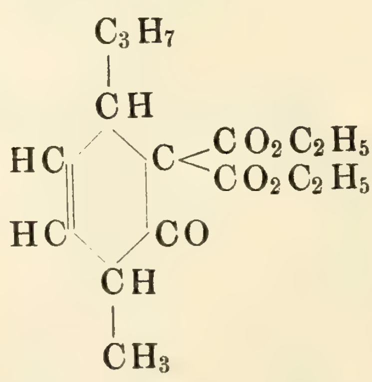
Der vorliegende Körper wurde nach seiner Bildung zuerst als ein Bicarbonsäureester des Camphers angesehen und ihm, da die

Structur des Camphers inzwischen festgestellt worden war, die Constitutionsformel

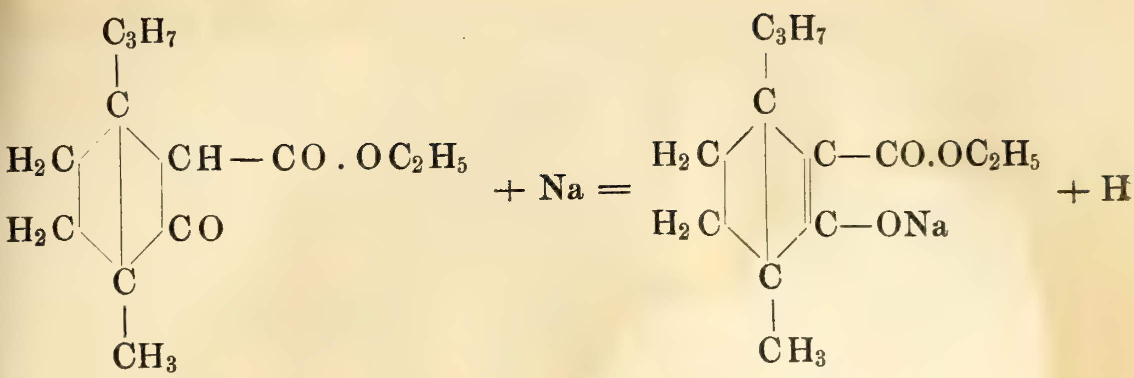


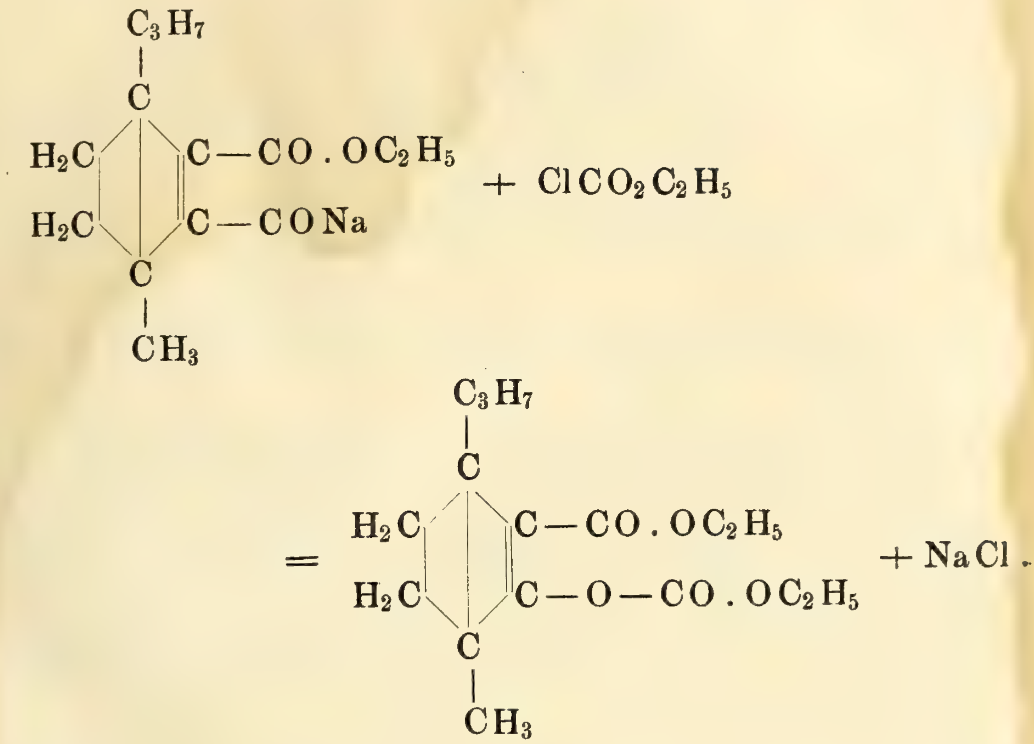
zugeschrieben. Die Bestimmung der Molecularrefraction und Moleculardispersion ergab indessen sofort, dass diese Annahme unmöglich richtig sein könne. Denn die Saturationsformel wäre dann also $C_{16}H_{24}O''_3O^{<}_2$ und die für eine solche berechneten Werthe der Molecularrefraction stimmen weder für den Strahl α des Wasserstofflichtes noch für die Natriumlinie, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, auch nur in erster Annäherung mit der Beobachtung überein. Ebenso wenig findet zwischen der beobachteten Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ und der für jene Formel berechneten eine Uebereinstimmung statt. Die beobachteten Werthe sind in allen Fällen beträchtlich höher als die berechneten und weisen deutlich auf die Anwesenheit einer Aethylengruppe in dem vorliegenden Körper hin.

Die Annahme, es sei bei der Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureester auf Camphocarbonsäureester eine Umwandlung der Parabindung im Campherkern zu einer Aethylenbindung erfolgt, und ein Camphodicarbonsäureester, etwa von der Form



entstanden, erschien von vornherein wenig plausibel. Als wahrscheinlicher durfte eine Tautomerisation, wie solche bei Ketonen und Ketonsäuren (Carvol, Phloroglucin, Acetessigester etc.) leicht erfolgen, angenommen werden. Bei der Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureester würden sich in diesem Falle successive die folgenden Processe abgespielt haben:



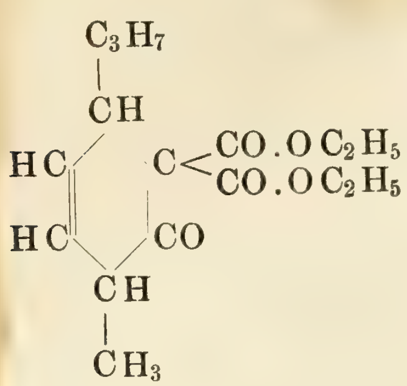


Dem Endproduct käme sonach die Saturationsformel $C_{16}H_{24}O''_2O^{<}_3 \,|\!=$ zu.

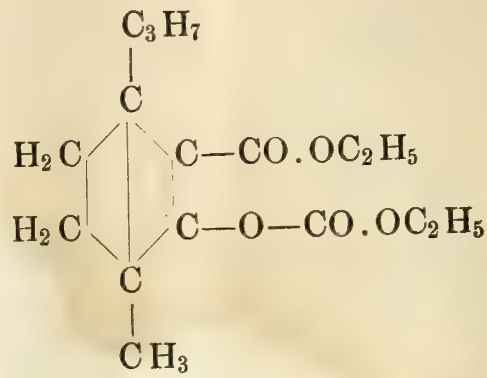
Vergleicht man nun die mittelst dieser Formel berechneten Molecularrefractionen $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ mit den beobachteten Werthen, so ist die Uebereinstimmung in der That sehr viel besser als unter Zugrundelegung der Saturationsformel $C_{16}H_{24}O''_3O^{<}_2$. Immerhin beträgt aber die Differenz in Bezug auf $\mathfrak{M}_\alpha$ 1.15 und in Bezug auf $\mathfrak{M}_{Na}$ 0.73. Bedenkt man indessen, dass der vorliegende Körper das enorme Moleculargewicht 296 besitzt, unter welchen Umständen die Versuchsfehler in Bezug auf die Molecularrefraction ungefähr auf den Betrag von 0.9 anzuschlagen sind, so erscheint die Abweichung in Bezug auf die Natriumlinie als eine vollkommen zulässige und auch in Bezug auf den Strahl α des Wasserstofflichtes ist die Discrepanz nicht übermässig und durch Versuchsfehler wohl erklärlich.

Was die Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ anbelangt, so lässt sich dieselbe aus den vorhin angegebenen Gründen bei den Substanzen, welche Aethylenbindungen enthalten, nicht zuverlässig berechnen. Doch bestätigt, wie gesagt, auch die Höhe der Moleculardispersion die Gegenwart einer Aethylenbindung.

Durch die beiden Werthe $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ der Molecularrefraction und ebenfalls durch die Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ war also übereinstimmend festgestellt worden, dass der fragliche Körper nicht mehr als einfaches Campherderivat zu betrachten sei, dass er vielmehr im Gegensatz zum Campher eine Aethylengruppe enthalte. Welche der beiden möglichen Constitutionsformeln

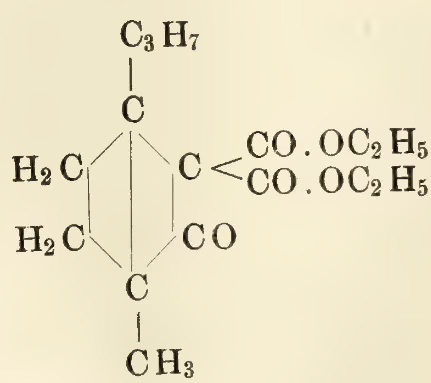


oder



der vorliegenden Verbindung zukommt, bedurfte aber noch einer näheren Prüfung [1]).

Die Richtung, in welcher das Experiment einzusetzen hatte, um diese Frage zu entscheiden, war gegeben: es brauchte nur festgestellt zu werden, ob die Substanz ein Dicarbonsäureester oder ein gemischter Carbonsäure-Kohlensäureester sei. Der Versuch hat, wie in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben wurde, für die letztere Structurformel entschieden. Damit war auch die anfänglich in Betracht gezogene Constitutionsformel



[1]) Die Stellung der Aethylenbindung zu den Seitenketten wäre in der ersteren Formel noch unbestimmt. Der Bindungsvertheilung entspräche in diesem Falle die Saturationsformel $C_{16}H_{24}O''_3O^{<}_2 \,=$ und mit einer solchen würden die beobachteten Constanten noch besser übereinstimmen als mit der Saturationsformel $C_{16}H_{24}O''_2O^{<}_3 \,|\!=$, welche dem zweiten der obigen Structurschemata zukommt. Die für diese beiden Saturationsformeln berechneten optischen Constanten sind aber nicht verschieden genug, um so auf optischem Wege eine sichere Entscheidung zwischen den beiden in Frage kommenden Atomconfigurationen zu ermöglichen.

beseitigt. Diese Auffassung hat dann noch durch anderweitige Thatsachen, namentlich auch durch die Synthese der Menthodicarbonsäure Bestätigung gefunden. Hierdurch war zugleich der Schlüssel zum richtigen Verständniss der Baubigny'schen Synthese der Camphocarbonsäure und Borneolkohlensäure gefunden und der Weg vorgezeichnet, um dieses Verfahren wesentlich zu verbessern. Es ist nicht unnütz, darauf hinzuweisen, dass die Anregung hierzu in erster Linie durch das spectrometrische Verhalten des Körpers $C_{16}H_{24}O_5$ gegeben war.

Bornyläthyläther, $C_{10}H_{17}OC_2H_5 = C_{12}H_{22}O^<$.

Von diesem Körper wurden zwei auf verschiedene Weise dargestellte Präparate untersucht. Das erste war aus reinem Borneol, Natrium und Jodäthyl gewonnen worden, destillirte bei 20 mm Druck bei 97°, bei 48 mm bei 120°, bei 750 mm bei 204—204.5° und lieferte folgende Constanten:

Dichte	Brechungsindices n bei 24.7°.			
d_4^{20}	K	Li	H_α	Na
0.9008	1.45069	1.45289	1.45329	1.45554
$d_4^{24.7}$	Tl	H_β	H_γ	H_δ
0.8969	1.45819	1.46131	1.46591	1.46858

$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.3015	0.3028	0.3088	0.0073	54.88	55.11	56.19	1.31
	berechnet für $C_{12}H_{22}O^<$:			54.30	54.81		1.27

Mittelst des Totalreflectometers waren bei derselben Temperatur folgende Brechungsindices gefunden worden:

Li	Na	Tl
1.45283	1.45560	1.45816

welche mit den vorstehenden bis auf einige Einheiten der fünften Decimale übereinstimmen.

Das andere, aus Campher nach Baubigny dargestellte Präparat, bei 37 mm Druck bei 109° siedend, bei 750 mm zwischen 203—204.5°, ergab:

Dichte	Brechungsindices n bei 26.6°..			
d_4^{20}	K	Li	H_α	Na
0.9022	1.44975	1.45192	1.45232	1.45462
$d_4^{26.6}$	Tl	H_β	H_γ	H_δ
0.8967	1.45715	1.46024	1.46488	1.46758

$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.3010	0.3024	0.3082	0.0072	54.79	55.03	56.10	1.31
	berechnet für $C_{12}H_{22}O^<$:			54.30	54.81		1.27

Mittelst des Totalreflectometers waren bei derselben Temperatur die Brechungsindices

Li	Na	Tl
1.45181	1.45454	1.45706

beobachtet worden, also wieder mit den im Spectrometer gemessenen fast ganz gleich.

Die beiden Präparate sind, wie die fast vollkommen zusammenfallenden specifischen Gewichte und spectrometrischen Constanten ergeben, identisch.

Vergleicht man nun die beobachteten Molecularrefractionen mit den für die Saturationsformel $C_{12}H_{22}O^{<}$ berechneten Werthen von $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$, so findet man in allen Fällen eine sehr befriedigende Uebereinstimmung. Der Bornyläthyläther enthält also, wie nach dem bei den Campherderivaten ermittelten nicht anders zu erwarten war, keine Aethylenbindung. Dem entsprechend finden wir auch eine nahezu vollkommene Uebereinstimmung zwischen der beobachteten Moleculardispersion mit dem berechneten Werthe von $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$.

Bornylmethyläther, $C_{10}H_{17}OCH_3 = C_{11}H_{20}O^{<}$.

Das als Nebenproduct bei der Einwirkung von Natriumborneolat auf Methylenjodid gewonnene Präparat zeigte bei einem Druck von 38 mm den Siedepunkt 96.5—99.5° und bei 752 mm 193—195°. Es wurde beobachtet:

Dichte	Brechungsindices n bei 23.4°.			
d_4^{20}	K	Li	H_α	Na
0.9162	1.45719	1.45952	1.45992	1.46237
$d_4^{23.4}$	Tl	H_β	H_γ	
0.9135	1.46508	1.46838	1.47329	

$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.2998	0.3012	0.3073	0.0075	50.36	50.59	51.62	1.26
berechnet für $C_{11}H_{20}O^{<}$:				49.73	50.21		1.16

Ein Vergleich der gefundenen Molecularrefractionen mit den für die Saturationsformel $C_{11}H_{20}O^{<}$ berechneten ergiebt für $\mathfrak{M}_\alpha$ eine befriedigende, für $\mathfrak{M}_{Na}$ eine noch bessere Uebereinstimmung. Es wird hierdurch bestätigt, dass auch dieses Borneolderivat keine Aethylenbindung enthält. Zwischen der beobachteten und berechneten Moleculardispersion ist im vorliegenden Falle eine etwas grössere Abweichung wie bisher vorhanden, sie beträgt 0.10, während die Versuchsfehler hier, bei dem Moleculargewicht von 168, auf etwa 0.05 zu schätzen wären. Immerhin deutet auch die Moleculardispersion auf die Abwesenheit einer Aethylenbindung hin, da anderenfalls ein beträchtlich höherer Werth hätte gefunden werden sollen.

Bornylmethylenäther, $(C_{10}H_{17}O)_2CH_2 = C_{21}H_{36}O_2$.

Der Körper war aus Natriumborneolat und Methylenjodid dargestellt worden. Er wird aus Ligroïn in sehr gut ausgebildeten wasserhellen Krystallen erhalten, die bei 167—168° schmelzen und bei 167—166.5° erstarren.

Eine eingehende krystallographische und namentlich auch krystalloptische Untersuchung dieser schönen Verbindung war für mich von besonderem Interesse, und auf meine Bitte hat Hr. Dr. Ernst Wülfing, Privatdocent in Tübingen, diese umfangreiche Arbeit freundlichst ausgeführt. Hr. Wülfing war so gefällig, mir das folgende Resumé zur Verfügung zu stellen.

»Bornylmethylenäther. Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 0.9134 \pm 0.0003 : 1 : 0.565 \pm 0.001.$$

Die Krystalle sind prismatisch entwickelt und zeigen ausser dem Prisma und der Endfläche noch ein Brachydoma 011. Durchkreuzungszwillinge nach einem anderen Brachydoma, welches als 031 aufgefasst wurde, treten zuweilen bei Krystallen auf, die etwas schnell zur Ausscheidung gelangten, während bei langsamer Krystallisation solche Zwillinge seltener beobachtet wurden.

Es sind im Ganzen 13 Krystalle, darunter 3 Zwillinge, untersucht und die in Colonne I aufgeführten Winkel als Mittelwerthe gefunden worden. Die unter der Klammer [ ] aufgeführten Symbole beziehen sich auf das Individuum in Zwillingsstellung, unter w sind die wahrscheinlichen Fehler und unter n die Anzahl der Kanten, an denen die Winkel gemessen wurden, aufgeführt.

		I	w	n	II
1.	$110 : 1\bar{1}0$	84° 48′	2½′	14	84° 49.0′
2.	$011 : 001$	29° 26′	4′	10	29° 28.0′
3.	$011 : 110$	70° 36′	3′	5	70° 37.5′
4.	$110 : [1\bar{1}0]$	71° 8′	6′	10	71° 1.2′
5.	$1\bar{1}0 : [1\bar{1}0]$	40° 4′	3′	8	40° 5.0′

Gleicht man die ersten drei Winkel unter einander ab, indem man dabei ihre Fehlergrösse mit in Rechnung zieht, so erhält man die unter Colonne II aufgeführten Werthe, aus denen sich das oben angeführte Axenverhältniss berechnet. Aus den um die wahrscheinlichen Fehler vermehrten Mittelwerthen unter I erhält man alsdann die unter ± beigefügten Fehler; dieselben betragen also in der a-Axe 3 Einheiten der 4ten und in der c-Axe eine Einheit der 3ten Decimale.

Dass wirklich die gegen die c-Axe steiler gerichtete Fläche 031 als Zwillingsfläche aufzufassen ist und nicht die darauf senkrecht stehende, geht aus dem Vergleich der Winkel dieser beiden Flächen zur Basis mit dem Winkel des beobachteten flachen Domas zur Basis hervor. Vereinigt man die beiden Winkel 4 und 5, so berechnet sich für die steilere der beiden den Zwilling symmetrisch halbirenden Flächen ein Winkel von 59° 31.5′ zur Basis, während für die andere Fläche demnach das Complement also 30° 28.5′ folgt. Nun stimmt ersterer Winkel sehr nahezu mit dem Winkel von 031 : 001 überein, der sich zu 59° 27.6′ aus dem obigen Axenverhältniss berechnet, während der letztere um 1° 0.5′ von dem für 011 berechneten Winkel abweicht.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die Ebene der optischen Axen liegt im Brachypinakoïd und zwar ist:

$$a = \mathfrak{c}$$
$$b = \mathfrak{b}$$
$$c = \mathfrak{a}$$

$\mathfrak{c}$ ist spitze Bisektrix, der Körper ist also optisch positiv.

Die Substanz erlaubte alle drei Brechungsexponenten nach der Methode von Brögger-Ramsay[1]) durch Eintauchen in Wasser zu bestimmen. An einem recht gut ausgebildeten Krystall von etwa 1 cm Länge und ca. 2 mm Dicke wurde der spitze Prismenwinkel (Prisma I) $1\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}0$ zu 84° 45.5′ gefunden und der stumpfe Prismenwinkel (Prisma II) $110 : 1\bar{1}0$ zu 95° 14.5′. Diese Messungen können eventuell bis 0.5′ falsch sein.

Bei Prisma I wurden in Wasser von 21° bei Na-Licht für die Brechungsexponenten α und β folgende Minimalablenkungen gefunden:

α 23° 20.2′ ± 0.4
β 23° 54.6′ ± 0.1

und an Prisma II:

α 29° 24.2′ ± 0.5
γ 31° 30.5′ ± 0.3.

Ferner wurden an Prisma I bei 16° folgende Minimalablenkungen gefunden:

	Li	H_α	Na	Tl	H_β
α	23 14.0	23 14.7	23 21.4	23 29.4	23 41.0
β	23 48.1	23 48.9	23 55.7	24 4.2	24 15.6.

Die Maximalfehler betrugen nach je mindestens 3 Ablesungen 0.3′ von obigen Mittelwerthen. Man erkennt deutlich, dass die Doppel-

1) Zeitschrift für Krystallographie.

brechung mit Abnahme der Wellenlänge zunimmt. Die Werthe, welche sich auf Tl-Licht beziehen, fallen ein wenig aus der Reihe heraus, so dass es geboten erscheint, deren Zahlen innerhalb der Fehlergrenze, nämlich um 0.2′, zu corrigiren, so dass dieselben nach der Correctur lauten:

	Tl
α . . .	23° 29.6′
β . . .	24° 4.0′.

Bei Prisma II wurden in Wasser von 23° folgende Ablesungen gemacht:

	Li	H_α	Na	Tl	H_β
α	29 14.7	29 15.9	29 26.0	29 36.8	29 51.2
γ	31 20.3	31 21.6	31 32.3	31 43.9	31 59.2.

Die Fehler können 0.5′ betragen.

Aus diesen Werthen berechnen sich folgende Brechungsexponenten:

	Li	H_α	Na	Tl	H_β
α	1.53467	1.53516	1.53787	1.54053	1.54465
α	1.53393	1.53446	1.53725	1.53994	1.54396
β	1.53913	1.53964	1.54234	1.54504	1.54915
γ	1.54590	1.54640	1.54926	1.55198	1.55604.

Die Messungen, welche an einem zweiten Prisma angestellt wurden, ergaben folgende Resultate:

	Na
α . . .	1.53745
α . . .	1.53727
β . . .	1.54200
γ . . .	1.54935.

So dass man für die definitiven Werthe erhält:

	Li	H_α	Na	Tl	H_β
α	1.53426	1.53475	1.53746	1.54012	1.54424
β	1.53896	1.53947	1.54217	1.54487	1.54898
γ	1.54594	1.54644	1.54930	1.55202	1.55608.

Diese Zahlen können in Bezug auf den Brechungsindex bis 4 Einheiten der 4ten Decimale falsch sein, in Bezug auf die dispergirende Kraft (Differenz der Indices) um 5 Einheiten der 5ten Decimale.

Der Winkel der optischen Axen wurde an einem nicht sehr guten Präparat in Wasser zu $90^1/_2{}^0$ gefunden, die Dispersion ist $\varrho > v$.

Aus der letzteren Messung berechnet sich der wirkliche Axenwinkel

$$V = 37^0\ 52',$$

während man aus den Brechungsexponenten für Na-Licht $39^0\ 9'$ ableitet.«

Das specifische Gewicht des Bornylmethylenäthers war mein hiesiger College, Hr. Prof. Alfred Osann, so gefällig zu bestimmen, und zwar nach dem von den Mineralogen geübten Auswahl- und Schwimmverfahren, das sich für aus Lösungen krystallisirte Körper wegen der nie fehlenden flüssigen Einschlüsse am meisten empfiehlt. Hr. Osann theilt mir das Folgende mit:

»Die mikroskopische Untersuchung der Krystalle des Bornylmethylenäthers ergab, wie vermuthet, zahlreiche Einschlüsse von Mutterlauge, es ist deshalb das specifische Gewicht derselben ziemlich bedeutend verschieden. Die genaue Bestimmung eines der schwersten, also wohl an Einschlüssen freiesten Krystalles ergab das specifische Gewicht 1.0735 (bei Zimmertemperatur, bezogen auf Wasser von 4^0), doch dürfte diese Zahl, da die Mutterlauge leichter ist als die Krystalle, noch unter dem wirklichen Gewicht zurückbleiben.«

Es war mir von besonderem Interesse, die Molecular-Refraction und -Dispersion des krystallisirten Bornylmethylenäthers zu ermitteln, und namentlich zu diesem Zwecke hatte ich mir die Hülfe meiner krystallkundigen Freunde erbeten. Obwohl die von Hrn. Wülfing gemessenen Brechungsindices nicht genau bei derselben Temperatur bestimmt wurden wie das von Hrn. Osann ermittelte specifische Gewicht, so würde dies doch kein Hinderniss bilden, da beide Constanten bei den festen Körpern nur sehr wenig von der Temperatur abhängig sind. Die Schwierigkeit liegt aber darin, dass bisher keinerlei theoretische Anhaltepunkte für die Auswahl unter den drei Hauptbrechungsexponenten eines wie der vorliegende Körper rhombisch krystallisirenden, also optisch nach drei Elasticitätsaxen sich verschiedenartig verhaltenden Individuums vorhanden sind.

Ich habe den Versuch gemacht, ob ein Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung des Bornylmethylenäthers und seinem Refractionsvermögen im amorphen und im krystallisirten Zustande aufzufinden sein würde für den Fall, dass man unter den drei Hauptbrechungsexponenten des Krystalls den *kleinsten* auswählen und den Rechnungen zu Grunde legen würde. Diese Wahl hat sich als eine überraschend glückliche erwiesen.

Von den oben als α, β, γ unterschiedenen Hauptbrechungsexponenten sind die mit α bezeichneten für alle Lichtarten die kleinsten. Benutzt man also zur Ermittelung der specifischen und molecularen Refraction diese Werthe und das vorher erwähnte specifische Gewicht des Krystalls, so ergiebt sich Folgendes:

...chte	Hauptbrechungsexponent α. Werthe von n:						
d	Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ extrapol.	
.0735	1.53426	1.53475	1.53746	1.54012	1.54424	1.54973	
	$\mathfrak{N}_{Li}$	$\mathfrak{N}_{H\alpha}$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_{Tl}$	$\mathfrak{N}_{H\beta}$	$\mathfrak{N}_{H\gamma}$	$\mathfrak{N}_{H\gamma}-\mathfrak{N}_{H\alpha}$
	0.2897	0.2899	0.2911	0.2923	0.2942	0.2967	0.0068
	$\mathfrak{M}_{Li}$	$\mathfrak{M}_{H\alpha}$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_{Tl}$	$\mathfrak{M}_{H\beta}$	$\mathfrak{M}_{H\gamma}$	$\mathfrak{M}_{H\gamma}-\mathfrak{M}_{H\alpha}$
	92.70	92.77	93.16	93.54	94.14	94.93	2.16
...rechnet ... $C_{21}H_{36}O^{<}_{2}$:		92.68	93.72				2.14

Vergleicht man die beobachtete Molecularrefraction mit der für die Saturationsformel $C_{21}H_{36}O^{<}_{2}$ berechneten, so findet man sowohl in Bezug auf rothes Wasserstofflicht, $\mathfrak{M}_{H\alpha}$, als auch für das gelbe Natriumlicht, $\mathfrak{M}_{Na}$, eine, namentlich in Anbetracht des enormen Moleculargewichts von 320, geradezu erstaunlich genaue Uebereinstimmung. Dass hier nicht etwa der Zufall eine Rolle spielt, wird sich aus dem weiter unten Mitgetheilten ergeben.

Noch interessanter als die Refractionsverhältnisse des krystallisirten Bornylmethylenäthers sind aber die Dispersionsverhältnisse. Zur Ableitung der specifischen und molecularen Brechung bedienten wir uns des kleinsten der Hauptbrechungsexponenten willkürlich, es lag kein bestimmtes Hinderniss vor dem mittleren Brechungsindex β oder dem grössten γ den Vorzug zu geben. Die Beziehungen zwischen der Dispersion und der chemischen Zusammensetzung lassen sich aber hier durch ein Zusammentreffen besonders günstiger Umstände frei von jeder arbiträren Auswahl verfolgen.

Die dispergirende Kraft, das ist die Differenz der Brechungsindices für zwei verschiedene Wellenlängen, ist nämlich meistens bei den nicht regulär krystallisirenden Körpern für die betreffenden Hauptbrechungsexponenten keineswegs gleich. Zum Beispiel ist beim Kalkspath die dispergirende Kraft für den ordentlich gebrochenen Strahl viel bedeutender als für den ausserordentlich gebrochenen. Bei dem in orthorhombischen Prismen krystallisirenden Schwefel ist für alle drei Hauptbrechungsexponenten α, β, γ die dispergirende Kraft ganz verschieden, wie aus folgenden Beobachtungen von Schrauf[1]) zu ersehen ist:

	Brechungsindices n für die Linien		
	B	E	E—B
α	1.9365	1.9643	0.0278
β	2.0210	2.0544	334
γ	2.2215	2.2588	373.

[1]) Landold-Börnstein, physikalisch-chemische Tabellen 1883, S. 219.

Es gehört zu den seltenen Fällen, dass die Hauptbrechungsindices gleiche dispergirende Kraft anzeigen, wie dies beispielsweise beim klinorhombischen Gyps nach Quincke's[1]) Messungen annähernd sattfindet:

	C	F	F—C
α	1.51768	1.52567	0.00799
β	1.51992	1.52808	816
γ	1.52679	1.53531	852.

Eine solche Gleichheit der dispergirenden Kraft für die verschiedenen Hauptbrechungsexponenten ist nun in noch vollkommenerer Annäherung bei den Krystallen des Bornylmethylenäthers vorhanden. Denn stellt man für die äussersten der beobachteten Strahlen, nämlich für Lithiumlicht und die grüne Wasserstofflinie die entsprechenden Werthe zusammen:

	Li	H_β	H_β—Li
α	1.53426	1.54424	0.00998
β	1.53896	1.54898	1002
γ	1.54594	1.55608	1014,

so ergiebt sich ungeachtet des grösseren Wellenlängenintervalls und der beträchtlich stärkeren dispergirenden Kraft, dass dieselbe bei den drei Exponenten α, β, γ in maximo nur um etwa eine Einheit der vierten Decimale abweicht — ein sehr kleiner und vielleicht noch zum Theil von den unvermeidlichen Versuchsfehlern herrührender Unterschied.

Praktisch genommen, kann also die dispergirende Kraft des krystallisirten Bornylmethylenäthers als gleich für alle drei Hauptbrechungsexponenten des Krystalls angesehen werden. Diesem günstigen Umstande ist es zu verdanken, dass man die Dispersion des vorliegenden Körpers auf exacte Weise und ohne jede Willkür mit seiner chemischen Zusammensetzung in Beziehung bringen kann. Denn was für den einen Hauptbrechungsexponenten abgeleitet wird, das gilt auch für die beiden anderen.

Da ich als Maass des specifischen Dispersionsvermögens die Differenz der Refractionsconstanten für die blaue Wasserstofflinie H_γ und die rothe H_α

$$\left(\frac{n^2_{H_\gamma} - 1}{(n^2_{H_\gamma} + 2)d}\right) - \left(\frac{n^2_{H_\alpha} - 1}{(n^2_{H_\alpha} + 2)d}\right)$$

$$= \mathfrak{N}_{H_\gamma} - \mathfrak{N}_{H_\alpha} \text{ oder abgekürzt } \mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$$

[1]) loc. cit. S. 216.

benutze und den entsprechenden mit dem Moleculargewicht P multiplicirten Werth

$$\mathfrak{N}_{H_\gamma} \cdot P - \mathfrak{N}_{H_\alpha} \cdot P = \mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$$

als Maass der Moleculardispersion, so war der Brechungsindex für die Linie H_γ, welchen Hr. Wülfing der Kleinheit der Krystallprismen halber nicht messen konnte, abzuleiten. Dies kann auf einem bereits früher[1]) von mir angedeuteten Wege ohne jede Dispersionsgleichung, sehr einfach und hinreichend zuverlässig geschehen.

Zu diesem Zwecke vergleicht man die dispergirende Kraft (Differenz der Brechungsindices) des betreffenden Körpers für das ganze vorliegende Intervall mit derjenigen eines anderen optisch möglichst gleichartigen Körpers, bei welchem auch die Messung für den im ersteren Fall fehlenden Strahl vorhanden ist.

Um den Brechungsindex für H_γ des Bornylmethylenäthers zu finden, waren mir zwei, dieser Verbindung chemisch wie optisch ganz nahestehende Substanzen zur Verfügung, nämlich der Bornylmethyläther und der Bornyläthyläther. Aus den Messungen

Bornylmethyläther		Bornyläthyläther	
$1.46838 = n_{H_\beta}$	$1.47329 = n_{H_\gamma}$	$1.46131 = n_{H_\beta}$	$1.46591 = n_{H_\gamma}$
$1.45952 = n_{Li}$	$1.46838 = n_{H_\beta}$	$1.45289 = n_{Li}$	$1.46131 = n_{H_\beta}$
0.00886	0.00491	0.00842	0.00460

Bornylmethylenäther

Hauptbrechungsexponent α

$$1.54429 = n_{H_\beta}$$
$$1.53426 = n_{Li}$$
$$0.00998$$

und den Proportionen

$$886 : 998 = 491 : x \qquad\qquad 842 : 998 = 460 : x$$
$$x = 553 \qquad\qquad x = 545$$

ergiebt sich x, das ist die Differenz der Brechungsindices $n_{H_\gamma} - n_{H_\beta}$ für den Bornylmethylenäther in Einheiten der fünften Decimale. Indem man diese Differenz zu dem beobachteten Brechungsindex n_{H_β} des Bornylmethylenäthers addirt, ergiebt sich n_{H_γ} für diesen Körper

		I.	II.
n_{H_β}	=	1.54424	1.54424
$n_{H_\gamma} - n_{H_\beta}$	=	553	545
n_{H_γ}	=	1.54977	1.54969

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 2452 (1891).

je nachdem man zu den Vergleichungen den Bornylmethyläther oder den Bornyläthyläther benutzt. Diese beiden Werthe unterscheiden sich, wie man sieht, von einander nur um 8 Einheiten der fünften Decimale. Das Mittel 1.54973 für den Brechungsindex n_{H_γ} des Bornylmethylenäthers weicht wahrscheinlich von der Wirklichkeit kaum mehr ab als die direct gemessenen Brechungsindices.

Mit Hilfe der obigen Einzelwerthe von n_{H_γ}, der Dichte d und dem Moleculargewicht P ergiebt sich für diesen Lichtstrahl

I.	II.		
0.2967	0.2966	$= \frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	$= \mathfrak{N}_\gamma$
94.93	94.92	$= \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	$= \mathfrak{M}_\gamma$

Für die specifische und die moleculare Refraction in Bezug auf die Linie H_γ findet man also fast absolut identische Werthe, welchen der beiden Körper man auch zu der Berechnung benutzt. Das Mittel für $\mathfrak{M}_\gamma$ ergiebt sich sonach zu 94.925.

Man kann natürlich die Molecularrefraction $\mathfrak{M}_\gamma$ auch ohne vorerst den Brechungsindex abzuleiten direct durch eine analoge Vergleichung der Moleculardispersionen $\mathfrak{M}_{H_\gamma} - \mathfrak{M}_{Li}$ und $\mathfrak{M}_{H_\gamma} - \mathfrak{M}_{H_\beta}$ der drei Aether des Borneols berechnen und gelangt dann für $\mathfrak{M}_\gamma$ zu dem Werth 94.94 wenn der Bornylmethyläther zur Berechnung angewandt wird und zu 94.91 bei Benutzung des Bornyläthyläthers. Das Mittel 94.925 ist mit dem obigen identisch.

Zieht man von diesem letzteren Werthe die beobachtete Molecularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ des Bornylmethylenäthers ab, so ergiebt sich die Moleculardispersion

$$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 94.93 - 92.77 = 2.16.$$

Es ist das derjenige Werth, welcher in der obigen Tabelle figurirt.

Diese Moleculardispersion ist abgeleitet worden für den Hauptbrechungsexponemten α des krystallisirten Bornylmethylenäthers. Wie aus Vorstehendem ersichtlich, gilt aber dieser Dispersionswerth für alle drei Hauptbrechungsexponenten des genannten Körpers.

Während also die beobachtete Moleculardisperson zu 2.16 festgestellt wurde, führt die Saturationsformel $C_{21}H_{36}O{<}_2$ zu dem Werthe 2.14. Diese frappante Uebereinstimmung bestätigt also die schon aus den Molecularrefractionen $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ zu ziehende Schlussfolgerung, dass in dem Bornylmethylenäther, *welcher seiner empirischen Formel nach vier Aethylenbindungen enthalten könnte*, keine solche vorhanden ist.

Es ist meines Wissens hier zum ersten Male gelungen die Molecularrefraction $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$ und die Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ eines nicht regulär krystallisirten Körpers mit seiner chemischen Zu-

sammensetzung und Constitution in Zusammenhang zu bringen. Hinsichtlich der Dispersion hat man bisher bei festeu Körpern überhaupt keinerlei chemisch optische Beziehungen gekannt. Um so mehr ist die Hoffnung berechtigt, dass in Zukunft solche aufzufinden auch bei anderen Körpern gelingen werde, da es hier in einem verhältnissmässig so verwickelten Falle, bei einem drei optische Elasticitätsaxen besitzenden Krystallindividuum, geglückt ist.

Als eine reizvolle Aufgabe erschien es nun weiter, das optische Verhalten des Bornylmethylenäthers im *amorphen* Zustande zu untersuchen. Wegen des hohen Schmelzpunktes (167—168°) ist eine Bestimmung der Constanten für den geschmolzenen Körper technisch unausführbar und man musste sich daher auf eine Feststellung derselben in Lösungen beschränken.

Als zweckmässigstes Lösungsmittel erwies sich leicht flüchtiges Ligroïn, welches den Körper etwa zu 12 pCt. aufnimmt. In 26.1032 g Ligroïn ($g_{\prime}$) wurden 2.9030 g Substanz (g) aufgelöst und somit 29.0062 g der Lösung (G) erhalten.

Das Ligroïn ergab folgende Daten:

Dichte	Brechungsindices $n_{\prime}$ bei 18,2°.			
$d_{\prime}{}^{18.2}_{4}$	K	Li	H_α	Na
0.6721	1.37608	1.37794	1.37822	1.38023
	Tl	H_β	H_γ	H_δ
	1.38226	1.38486	1.38870	1.39097

	Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ
$\frac{n_{\prime}^2-1}{(n_{\prime}^2+2)d_{\prime}} =$	0.3430	0.3432	0.3448	0.3465	0.3486	0.3517
$\left(\frac{n_{\prime}^2-1}{n_{\prime}^2+2}\right)\frac{g_{\prime}}{d_{\prime}} =$	8.953	8.959	9.001	9.004	9.099	9.179

Die Lösung lieferte nachstehende Constanten:

Dichte	Brechungsindices N bei 18,2°.			
$D^{18.2}_{4}$	K	Li	H_α	Na
0.6966	1.38463	1.38649	1.38684	1.38876
	Tl	H_β	H_γ	H
	1.39099	1.39375	1.39771	1.40007

	Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ
$\frac{N^2-1}{(N^2+2)D} =$	0.3376	0.3378	0.3393	0.3411	0.3432	0.3463
$\left(\frac{N^2-1}{N^2+2}\right)\frac{G}{D} =$	9.792	9.800	9.843	9.893	9.955	10.043

Bezeichnet man mit n und d den unbekannten Brechungsindex und die unbekannte Dichte des gelösten Bornylmethylenäthers, so ergiebt sich das specifische Brechungsvermögen $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$ desselben aus obigen Beobachtungen nach einer der Biot-Arago'schen Summationsgleichung nachgebildeten Formel:

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}\cdot g + \frac{n_{\prime}^2-1}{(n_{\prime}^2+2)\,d_{\prime}}\cdot g_{\prime} = \frac{N^2-1}{(N^2+2)\,D}\cdot G$$

$$\frac{n^2-1}{(n^9+2)\,d} = \left[\frac{N^2-1}{(N^2+2)\,D}\cdot G - \frac{n_{\prime}^2-1}{(n_{\prime}^2+2)\,d_{\prime}}\cdot g_{\prime}\right]\cdot\frac{1}{g}$$

Man erhält auf diese Weise folgende Werthe für das specifische Brechungs- und Dispersionsvermögen des gelösten Bornylmethylenäthers, welchen zur Vergleichung auch die vorher für den Hauptbrechungsexponenten α des krystallisirten Körpers abgeleiteten Zahlen an die Seite gestellt werden mögen:

$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$	Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ	H_γ—
f. d. gelöste Substanz	0.2890	0.2897	0.2900	0.2925	0.2949	0.2976	0.00
f. d. krystallisirte »	0.2897	0.2899	0.2911	0.2923	0.2942	0.2967	0.00

Ein Blick auf die vorstehende Tabelle lehrt, dass die Uebereinstimmung des specifischen Brechungsvermögens bei der gelösten und bei der krystallisirten Substanz für alle sechs Lichtarten eine geradezu glänzende ist. Die grösste Abweichung beträgt nur eine Einheit der dritten Decimale, während die durch Versuchsfehler veranlasste Unsicherheit selbst bei homogenen Substanzen, deren Brechungsvermögen sich bekanntlich schärfer feststellen lässt als dasjenige gelöster, drei Einheiten der dritten Decimale und manchmal noch mehr erreichen kann.

Diese seltene Genauigkeit der Messungen hat indessen noch nicht genügt, um auch in Bezug auf das Dispersionsvermögen eine befriedigende Uebereinstimmung in beiden Aggregatzuständen hervorzubringen. Wir finden freilich, dass auch die specifische Dispersion der gelösten und krystallisirten Substanz bis auf eine Einheit der dritten Decimale übereinstimmt (genau elf Einheiten der vierten). Wie aber schon im Vorhergehenden erwähnt worden ist, darf die Abweichung des specifischen Dispersionsvermögens von dem wahren Werth nicht mehr als etwa drei Einheiten der vierten Decimale betragen, wenn zwischen der beobachteten und der aus der chemischen Zusammensetzung a priori berechneten Moleculardispersion eine hinreichende Uebereinstimmung erzielt werden soll. Es geht daher schon aus den vorstehenden Zahlen hervor, dass für die *gelöste* Substanz eine solche Uebereinstimmung zwischen der chemischen Beschaffenheit und der Dispersion, wie sie vorher für den krystallisirten Körper festgestellt wurde, nicht nachzuweisen ist. Ein derartiges Resultat war indessen

vorauszusehen. Denn die Atomdispersionen der Elemente sind aus homogenen flüssigen Verbindungen abgeleitet worden, während wir hier die specifische Dispersion aus einer Lösung ermittelt haben, die nur ca. 10 pCt. der Substanz enthielt. Der allergeringste Versuchsfehler in der Bestimmung der specifischen Refraction $\mathfrak{R}_\alpha$ oder $\mathfrak{R}_\gamma$ musste demnach, verzehnfacht zur Geltung kommend, auf die Differenz $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$, das specifische Dispersionsvermögen, von ausserordentlichem Einfluss sein, um so mehr, da diese Differenz einen sehr kleinen Zahlenwerth darstellt.

Wäre, wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich, für das der Linie H_γ entsprechende Refractionsvermögen 0.2976 nur ein um eine Einheit der dritten Decimale kleinerer Werth als der factisch gemessene, also 0.2966 gefunden worden, so würde alsdann die Differenz $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha = 0.0069$ mit dem Dispersionsvermögen für den krystallisirten Körper, 0.0068, nahezu ganz identisch geworden sein. Eine so geringe Abweichung im Refractionsvermögen läge aber, wie gesagt, noch durchaus innerhalb der Fehlergrenzen [1]).

Aus diesem hier geflissentlich eingehend discutirten Einfluss der Versuchsfehler ergiebt sich also, dass für *gelöste* Substanzen die auf die Dispersion bezüglichen Constanten schwerlich mit genügender Schärfe ableitbar sein können, oder nur für den Fall, dass sehr concentrirte Lösungen herstellbar sind.

Bei Erörterung der spectrometrischen Verhältnisse des gelösten Bornylmethylenäthers müssen wir uns also auf die Refraction beschränken. In dieser Hinsicht findet aber, wie wir sahen, zwischen dem gelösten und dem krystallisirten Körper die vollkommenste Uebereinstimmung statt. Und zwar ist dies der Fall, wenn für den Krystall der kleinste der Hauptbrechungsexponenten, α, zur Vergleichung benutzt wird. Nimmt man statt dessen die Werthe β oder γ, so ist die Uebereinstimmung bei weitem nicht so gut, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{R}$$

		Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ
gelöste Substanz		0.2890	0.2897	0.2900	0.2925	0.2949	0.2976
krystallisirte Substanz	α	0.2897	0.2899	0.2911	0.2923	0.2942	0.2967
	β	0.2918	0.2920	0.2932	0.2945	0.2963	0.2988
	γ	0.2949	0.2952	0.2965	0.2977	0.2995	0.3019.

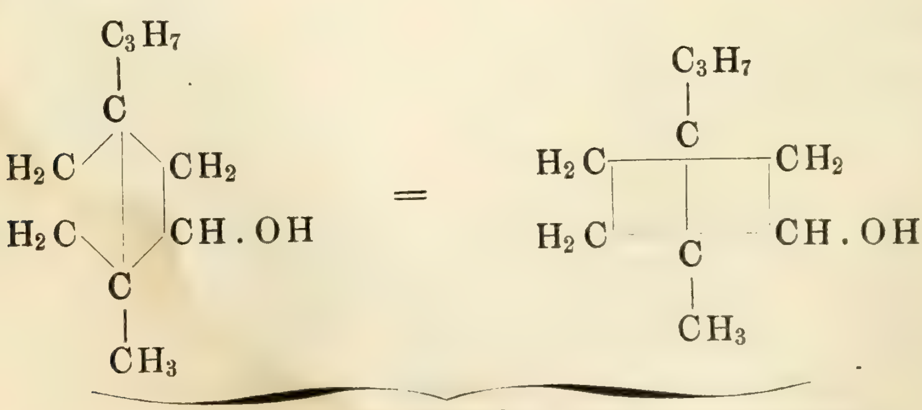
[1]) Die Rechnung zeigt, dass die obige Zahlenverschiebung eingetreten wäre zum Beispiel für den Fall, dass der Brechungsindex für H_γ bei dem Lösungsmittel (Ligroïn) um 8 Einheiten der fünften Decimale grösser und für die Lösung um eben soviel kleiner gefunden worden wäre. Eine solche Unsicherheit liegt aber schon in der Genauigkeitsgrenze des angewandten Fuess'schen Spectrometers, welches den Brechungsindex nur auf vier Decimalen genau ergiebt.

Ob dieser Erscheinung eine allgemeinere Gesetzmässigkeit zu Grunde liegt, d. h. ob das specifische Brechungsvermögen $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ einer Substanz im amorphen (gelösten) und im krystallisirten Zustande, falls dieselbe nicht im regulären System krystallisirt, sich dann und etwa nur dann als gleich oder annähernd gleich ergiebt, wenn der kleinste Hauptbrechungsexponent des Krystalls zur Vergleichung kommt, wäre wohl werth einer näheren Untersuchung unterzogen zu werden.

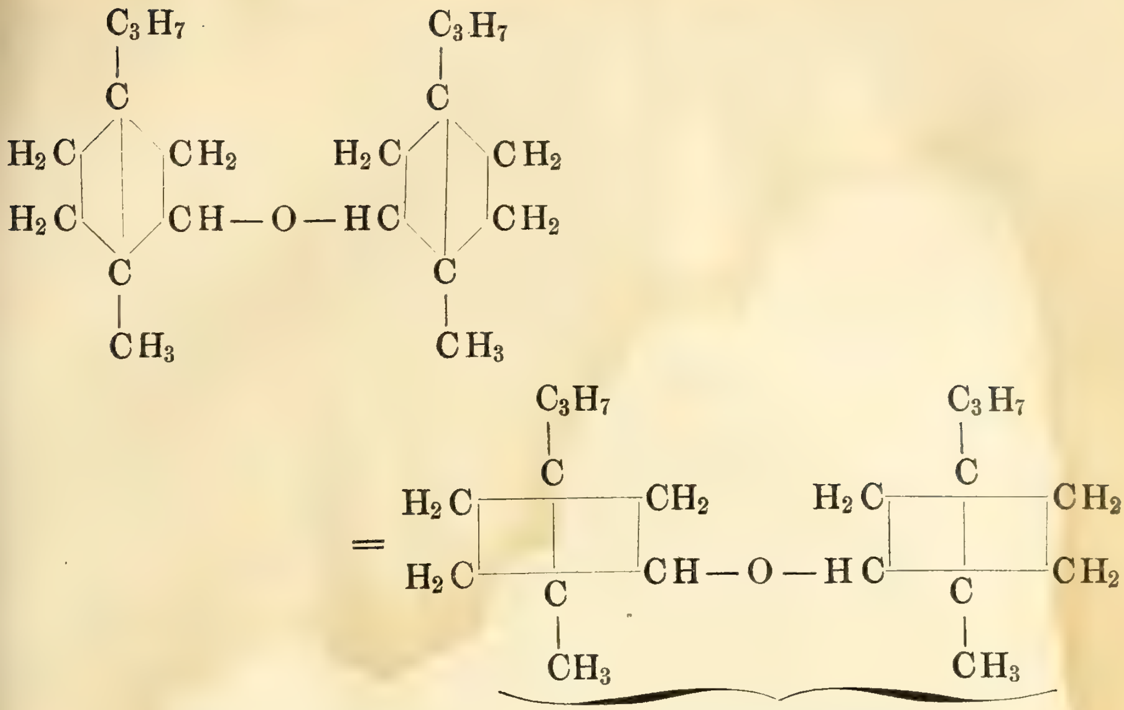
Die numerischen Beziehungen, welche sich zwischen der Molecularrefraction in beiden Aggregatzuständen, der Moleculardispersion in der Krystallform und der chemischen Beschaffenheit des Bornylmethylenäthers ergeben, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d} = \mathfrak{M}$	Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ	$H_\gamma - H$
für die gelöste Substanz	92.48	92.70	92.81	93.59	94.36	95.24	—
» » krystallisirte »	92.70	92.77	93.16	93.54	94.14	94.93	2.16
berechnet für $C_{21}H_{36}O^{<}_{2}$:		92.68	93.72				2.14

Man sieht, dass die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen in allen Fällen eine vollkommen befriedigende ist. Da nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft ein gelöster Nichtelektrolyt, und ein solcher ist der Bornylmethylenäther sicherlich, als quasi im Gaszustande befindlich aufzufassen ist, so darf angenommen werden, dass dieser Körper in allen drei Aggregatzuständen die aus seiner chemischen Beschaffenheit abgeleitete Molecularrefraction und Moleculardispersion besitzt. Beide physikalischen Eigenschaften weisen aber in Uebereinstimmung mit dem chemischen Verhalten des Borneols selbst und seiner Abkömmlinge darauf hin, dass in diesen Körpern keine Aethylenbindungen vorhanden, dass dagegen im Borneol eine, im Bornylmethylenäther zwei Parabindungen enthalten sind, der erstere Körper daher aus zwei, der andere aus vier alicyclischen Ringen gebildet ist, wie durch die Constitutionsformeln



Borneol



Bornylmethylenäther

ausgedrückt wird.

Neutraler Camphersäureäthylester,
$C_{10}H_{14}(C_2H_5)_2O_4 = C_{14}H_{24}O''_2O^{<}_2$.

Die Camphersäure ist bereits von Gladstone[1]) und von Kanonnikoff[2]) spectrometrisch untersucht worden, und zwar in Lösung. Die beiderseitigen Resultate widersprechen sich aber vollständig. Gladstone findet aus alkoholischen Lösungen den Werth $(n-1)\frac{P}{d}$ (die ältere Constante für die Molecularrefraction) zu 80.79, während Kanonnikoff aus einer einprocentigen (!) wässerigen Lösung den Werth 85.30 ableitet. Der Formel $C_{10}H_{16}O_4$ entspricht die Molecularbrechung 83.20, mit welcher also keine der Beobachtungen übereinstimmt. Nach Kanonnikoff's Zahl wäre in der Camphersäure eine Aethylenbindung anzunehmen, während Gladstone's Resultat sich gar nicht deuten lässt, da es hinter dem kleinsten möglichen Zahlenwerth noch weit zurück bleibt.

Unter solchen Umständen war eine erneute Prüfung nothwendig und es zeigte sich alsbald, dass in Wirklichkeit die Sachlage eine ganz andere ist. Obwohl ich gar nicht daran zweifle, dass man die spectrometrischen Constanten der Camphersäure auch aus Lösungen mit hinreichender Genauigkeit ableiten könnte, zog ich es doch vor, die Frage an homogenen flüssigen Verbindungen der Camphersäure zu untersuchen, zu welchem Zwecke der neutrale und der saure Aethylester dargestellt wurden.

---

[1]) J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 45, 247 und 249. (1884.)

[2]) J. Kannonikoff, Journ. für prakt. Chem. 31, 344 und 348. (1885.)

Der angewandte neutrale Ester ging bei 36 mm Druck zwischen 175.8 und 176.8°, bei 752 mm zwischen 285—286° (F. i. D.) über und lieferte bei den Messungen folgende Zahlen:

Dichte	Brechungsindices n bei 26°.2.			
d_4^{20}	K	Li	H_α	N_a
1.0298	1.44866	1.45083	1.45127	1.45354
$d_4^{26.2}$	Tl	H_β	H_γ	H_δ
1.0244	1.45597	1.45906	1.46347	1.46601

$\mathfrak{N}_{Li}$	$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_{Tl}$	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma-\mathfrak{N}_\alpha$	
0.2628	0.2630	0.2641	0.2653	0.2691	0.0061	
$\mathfrak{M}_{Li}$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_{Tl}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma-\mathfrak{M}_\alpha$	
67.27	67.32	67.62	67.93	68.89	1.57	
	67.55	68.15			1.61	berechnet für $C_{14}H_{24}O^{<}{}_2O''_2$

Zur Controlle wurden die Messungen (die Brechungsindices mit dem Totalreflectometer) bei etwas anderer Temperatur wiederholt und hierbei gefunden:

Dichte	Brechungsindices n bei 27°.7.		
$d_4^{27.7}$	Li	Na	Tl
1.0232	1.45021	1.45279	1.45537
$\mathfrak{N}_{Li}$		$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_{Tl}$
0.2628		0.2641	0.2654
$\mathfrak{M}_{Li}$		$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_{Tl}$
67.27		67.60	67.93

Die Uebereinstimmung der beiden Beobachtungsserien ist, wie man bemerkt, eine nahezu vollständige.[1])

Es ergiebt sich ferner, dass zwischen den für die Saturationsformel, $C_{14}H_{24}O^{<}{}_2O''_2$, berechneten Werthen der Molecularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ und den entsprechenden Beobachtungsresultaten eine sehr befriedigende Uebereinstimmung stattfindet und das Gleiche gilt auch in Bezug auf die Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma-\mathfrak{M}_\alpha$. Hieraus ergiebt sich also, in Bestätigung des chemischen Befundes, dass im neutralen Camphersäureäthylester keine Aethylenbindung vorkommt, sondern dass dieser Körper ein alicyclisches Gebilde darstellt.

---

[1]) Die Ursache, dass, obwohl $\mathfrak{N}_{Na}$ in beiden Fällen absolut gleich ist, $\mathfrak{M}_{Na}$ doch einen Unterschied von 0.02 aufweist, und dass auch bei $\mathfrak{N}_{Tl}$ und $\mathfrak{M}_{Tl}$ etwas Aehnliches stattfindet, liegt darin, dass die logarithmisch berechneten Werthe im Schlussresultat auf vier Ziffern abgerundet wurden.

Saurer Camphersäureäthylester,
$C_{10}H_{15}(C_2H_5)O_4 = C_{12}H_{20}O''_2O^{<}O'$.

Das Verfahren welches zur Reindarstellung dieses undestillirbaren Körpers eingeschlagen wurde, ist in der vorigen Abhandlung beschrieben worden, woselbst auch die Analyse, welche die vollkommene Reinheit des Präparats ergab, mitgetheilt ist.

Der saure Camphersäureäthylester ist eine der zähflüssigsten Substanzen, welche mir noch vorgekommen sind. Sie ähnelt in dieser Beziehung manchen Harzen, wie dem Terpentin oder Elemi. Zur Bestimmung der Brechungsindices konnte denn auch das Hohlprisma nicht in der gewöhnlichen Weise durch Eingiessen durch die Thermometerbohrung gefüllt, vielmehr musste das Präparat bei entferntem Deckglas mittelst des Spatels eingeführt werden. Eine Verflüssigung des Körpers durch Erwärmen ist unstatthaft, da er sich hierbei zersetzt. Nach längerem Stehen des gefüllten Hohlprismas im evacuirten Exsiccator waren alle Luftbläschen entfernt und der Prismeninhalt erschien vollkommen klar und durchsichtig.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts des Körpers mit den bisherigen Hilfsmitteln war wegen seiner Viscosität unausführbar und ich sah mich daher genöthigt, zu diesem Zwecke einen besonderen Apparat, das kürzlich von mir beschriebene[1]) Vacuumpyknometer, herzustellen. Dasselbe hat sich sehr gut bewährt und ist seitdem in ähnlichen Fällen immer zur Anwendung gekommen.

Da Herr Scheibler die Genauigkeit dieses Instruments gegenüber der von ihm zu gleichem Zwecke empfohlenen Hahnpipette bezweifelt hat[2]), so will ich hier die Originalwägungen an dem sauren Camphersäureester anführen, welcher durch seine ausserordentliche Zähflüssigkeit gerade besondere Schwierigkeiten darbietet.

Das Pyknometer hat bei 20° C. einen Wasserinhalt von 11.3984 g. Bei 16°.9 enthielt der mit dem Ester gefüllte Apparat:

1.	Wägung . . .	12.5870 g
2.	» . . .	12.5858 »
	Mittel . . .	12.5864 »

Bei 20° enthielt das Instrument an Ester:

1.	Wägung . . .	12.5589 g
2.	» . . .	12.5588 »
	Mittel . . .	12.55885 g

Hieraus ist ersichtlich, dass man mittelst dieses Pyknometers das specifische Gewicht mit Leichtigkeit auf vier Decimalen genau,

---

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 182. (1891.)

[2]) C. Scheibler, a. a. O. 357; man vergleiche hierzu J. W. Brühl, loc. cit. 2455.

und wenn man will, auch auf fünf Decimalen feststellen kann, und mehr leistet wohl kein anderes Instrument; es wäre auch zwecklos, die Genauigkeit weiter zu treiben.

Die obigen Wägungen dienten zur Berechnung der im Folgenden angeführten, auf Wasser von 4^0 und den leeren Raum bezogenen specifischen Gewichte $d_4^{t^0}$.

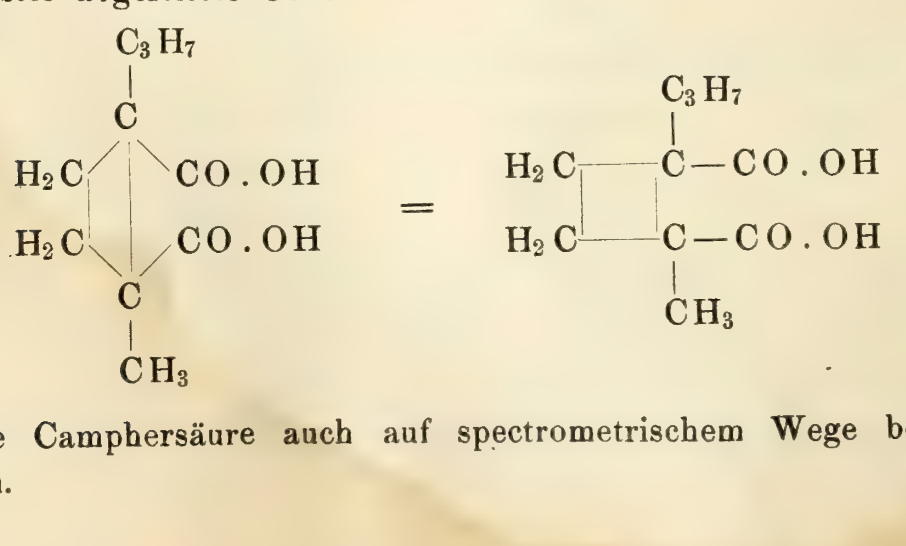
Der saure Camphersäureäthylester lieferte nachstehende Constanten:

Dichte	Brechungsindices n bei 16.8^0.			
d_4^{20}	K	Li	H_α	Na
1.09977	1.46846	1.47080	1.47126	1.47372
$d_4^{16.8}$	Tl	H_β	H_γ	H_δ
1.10235	1.47628	1.47955	1.48431	Absorption

$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_{Na}$	$\mathfrak{N}_\gamma$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
0.2537	0.2548	0.2597	0.0060	57.84	58.10	59.21	1.37
berechnet für $C_{12}H_{20}O'O^{<}O''_2$:				58.26	58.80	—	1.39

Vergleicht man die für die Molecularrefraction $\mathfrak{M}_\alpha$ und $\mathfrak{M}_{Na}$ beobachteten Werthe mit den entsprechenden, für die Saturationsformel $C_{12}H_{20}O'O^{<}O''_2$ des sauren Camphersäureäthylesters berechneten, so ergiebt sich in beiden Fällen eine befriedigende Uebereinstimmung. Auch bei dem auf Natriumlicht bezogenen Werthe $\mathfrak{M}_{Na}$, bei welchem die grössere Abweichung vorkommt, überschreitet dieselbe nicht die zulässigen Versuchsfehler. Noch besser ist die Uebereinstimmung hinsichtlich der Moleculardispersion. In der That ist die beobachtete Constante $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ mit der berechneten nahezu absolut identisch.

Aus der Molecularrefraction wie aus der Moleculardispersion ergiebt sich demnach mit Sicherheit, dass auch in dem sauren Aethylester der Camphersäure eine Aethylenbindung nicht vorhanden ist, dass vielmehr auch dieser Körper ein gesättigtes, ringförmiges Gebilde darstellt. Da bei dem neutralen Ester der Befund der nämliche war, so ist also die aus dem chemischen Verhalten der Camphersäure und ihrer Ester abgeleitete Constitutionsformel:



für die Camphersäure auch auf spectrometrischem Wege bestätigt worden.

Zu demselben Resultat führt, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde, sowohl die Esterficirungsgeschwindigkeit, als auch das optische Drehungsvermögen der Camphersäure. Die vorstehende Constitutionsformel derselben wird somit durch alle chemischen und physikalischen Eigenschaften bestätigt und sie steht ferner in vollem Einklange mit dem ganzen Befunde in der Camphergruppe.

Nichtsdestoweniger habe ich mir das nicht genügen lassen, sondern danach gesucht, ob sich nicht dennoch Einwände gegen diese Auffassung geltend machen liessen und es könnte denn auch in der That ein solcher in dem elektrischen Leitvermögen der Camphersäure gefunden werden.

Ostwald hat nämlich in seiner bekannten Untersuchung über die Affinitätsgrössen organischer Säuren ermittelt[1]), dass die Camphersäure ein sehr kleines Leitvermögen besitzt, eine ungemein schwache Säure ist, und er schliesst daraus: »dass die beiden Carboxyle derselben sehr weit von einander entferut sein müssen.« Dem widerspricht aber die obige Auffassung der Camphersäure als Tetramethylenorthobicarbonsäure. Noch auffallender wird dieser Conflict, wenn man bedenkt, dass nach der vorstehenden Structurformel die Camphersäure zu gleicher Zeit als vierfach substituirte Bernsteinsäure erscheint. Denn nach den bisherigen Erfahrungen ist die Constante K des Leitvermögens bei allen substituirten Bernsteinsäuren grösser als bei der Bernsteinsäure selbst, bei welcher K = 0.00665, während bei Camphersäure K viel kleiner, nämlich = 0.00225 gefunden wurde.

Dieser Einwand gegen die obige Constitution der Camphersäure bedarf daher jedenfalls einer Aufklärung. Ich glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich annehme, dass derselbe hier nicht als Ausschlag gebend zu betrachten ist, und zwar aus folgenden Gründen.

Schon als Ostwald zum ersten Mal das elektrische Leitvermögen der organischen Säuren mit ihrer chemischen Beschaffenheit in Vergleichung zog, ergab es sich, dass ganz allgemein gültige Beziehungen nicht aufgestellt werden können, sondern Regeln, denen nicht selten zur Zeit unerklärliche Ausnahmen gegenüber stehen. Eine bekannte Thatsache ist es zum Beispiel, dass die Oxycarbonsäuren stärkere Säuren sind als die entsprechenden Carbonsäuren und diese Regel findet auch ihre Bestätigung in dem Leitvermögen, insofern dasselbe grösser ist bei den Oxysäuren, so bei den Aepfel- und Weinsäuren grösser als bei der Bernsteinsäure. Allein diese Regel ist keine allgemeine, die Oxymalonsäure (Tartronsäure) zeigt zum Beispiel ein viel kleineres Leitvermögen als die Malonsäure. Derartige unerklärliche Ausnahmen finden sich wie gesagt schon anlässlich der ersten Untersuchung dieses Gegenstandes durch Ostwald und er selbst macht

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 3, 402. (1889.)

wiederholt auf dieselben aufmerksam. Je mehr nun seither dieses Gebiet bearbeitet worden ist, desto verwickelter erscheinen die Beziehungen zwischen der Constitution und dem Leitvermögen.

Die Malonsäure und Bernsteinsäure schienen sich Anfangs auch in ihren Alkylderivaten ganz verschieden zu verhalten, bei der ersteren nimmt das Leitvermögen oder die Acidität durch Alkylirung ab, bei der anderen dagegen zu. Das ist auch schon von Ostwald festgestellt und dann von Bethmann[1]) weiter bestätigt worden. Letzterer versuchte diese auffallende Erscheinung durch geometrische Vorstellungen zu erklären, wie wenig dieselben aber stichhaltig sind, lässt sich an seinen eigenen Versuchen leicht nachweisen. Es zeigen sich zum Beispiel innerhalb der Malonsäurereihe folgende Verhältnisse:

	K.	K.	
Malonsäure	0.171	0.171	Malonsäure
Methylmalonsäure	0.087	0.127	Aethylmalonsäure
Dimethylmalonsäure	0.077	0.167	Aethylmethylmalonsäure.

Durch Methylirung der Malonsäure nimmt also das Leitvermögen ab, durch Aethylirung findet dasselbe statt; durch Methylirung der Aethylmalonsäure sollte demnach das Leitvermögen ebenfalls abnehmen, es erfolgt aber das gerade Gegentheil. Neuerdings hat Walden[2]) nachgewiesen, dass die Complication thatsächlich noch grösser ist; es giebt eine ganze Anzahl von Alkylmalonsäuren, welche stärker als die Muttersubstanz leiten, während man früher glaubte, dass immer das Entgegengetzte stattfindet. Wie verschieden der Einfluss so nahe stehender Gruppen wie Methyl und Aethyl ist, ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung nach Walden:

	K.
Dimethylmalonsäure	0.076
Malonsäure	0.163
Diäthylmalonsäure	0.74

Es leitet also Dimethylmalonsäure ungefähr zwei Mal schwächer als Malonsäure, Diäthylmalonsäure dagegen etwa fünf Mal stärker. Dabei ist, wie vorher angeführt wurde, das Leitvermögen der Malonsäure grösser als dasjenige der Methylmalonsäure, Aethylmalonsäure und Aethylmethylmalonsäure. Diese Verhältnisse können selbstverständlich durch keine stereochemischen Annahmen erklärt werden.

Derartige Erscheinungen sind keineswegs auf die Malonsäure beschränkt, wiederholen sich vielmehr in allen Reihen. Bei der homologen Glutarsäure $CO_2H(CH_2)_3CO_2H$ zum Beispiel bewirkt die Ein-

---

[1]) H. G. Bethmann, Zeitschr. physik. Chem. 5, 402 (1890).

[2]) P. Walden, loc. cit. 8, 433. Octoberheft 1891.

führung von ein oder zwei Methyl- oder Aethylgruppen ein geringes und fast gleiches Anwachsen des Leitvermögens, die Einführung des dritten Methyls hat dagegen ein bedeutendes Sinken, bis unter den Werth der Muttersubstanz, zur Folge, wie sich aus den folgenden Messungen Bethmann's ergiebt:

	K.
Glutarsäure	0.00475
α-Methylglutarsäure	0.0054
α-symm. Dimethylglutarsäure . . .	0.0053
β-symm. Dimethylglutarsäure . . .	0.0055
α-symm. Diäthylglutarsäure . . .	0.0055
Trimethylglutarsäure[1])	0.00348

Auch bei den Derivaten der Bernsteinsäure wiederholen sich derartige, zur Zeit unerklärliche Erscheinungen, wie Walden ausführlich nachgewiesen hat. So zeigte er, an zahlreichen Beispielen, dass die malenoïden Formen zuweilen ein stärkeres, zuweilen aber auch ein schwächeres Leitvermögen besitzen als die fumaroïden. Er fasst seine Erfahrungen in folgender Weise zusammen[2]):

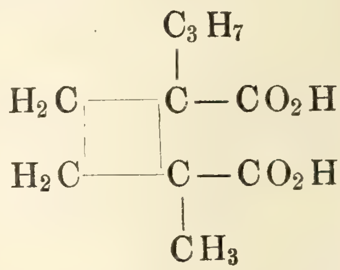
»Am Schlusse meiner Betrachtungen über die alkylsubstituirten Bernsteinsäuren angelangt, erübrigt mir nur noch, einige Worte zu sagen bezüglich der Versuche, unter Zugrundelegung der Daten für die elektrische Leitfähigkeit, die räumliche Gruppirung der verschiedenen Bausteine der Molekeln zu construiren — wie es z. B. Bethmann gethan hat. Sind alle derartigen Gebilde im Einklang mit den Thatsachen der Leitfähigkeit, so stehen sie im Widerspruch mit den chemischen Analogien; — umgekehrt entsprechen die aus chemischen Thatsachen abgeleiteten räumlichen Gebilde ebenfalls nur bedingungsweise oder gar nicht den Forderungen der Dissociationsconstanten. Beispiele dieser Art sind schon oben bei den Weinsäuren angeführt worden; ich setze hierher noch den Fall mit den beiden Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren: beide hochschmelzenden (Para-) Säuren zeigen das gleiche chemische und auch physikalische Verhalten; beide niedrigschmelzenden (Anti-) Säuren lassen die beste Analogie erkennen; — es lässt sich da doch wohl annehmen, dass je die beiden Para- und je die beiden Anti-Säuren die gleiche Anordnung in ihren Molekeln, die gleiche Constitution besitzen: auf Grund der Leitfähigkeitsergebnisse muss dies verneint, muss den sonst gleichen Säuren eine verschiedene Constitution gegeben werden; andrerseits zeigen wiederum Säuren von ganz verschiedenem chemischen Verhalten, von ganz verschiedener Zusammensetzung, in Bezug auf die Leitfähigkeit ein gleiches

[1]) Wurde zuerst für Dimethyladipinsäure gehalten; Bethmann a. a. O. 406 und 417, Fussnoten.

[2]) Loc. cit. 477.

oder nahezu gleiches Verhalten, wie z. B. die Aethyldimethylbernsteinsäure und die Antiweinsäure. Ob eine derartige Verwendung der K-Werthe berechtigt, und welcher Werth solchen Raumbildern zukommt, kann sich hiernach jedermann selbst sagen.«

Bisher ist, wie gesagt, noch kein Fall beobachtet worden, dass eine alkylirte Bernsteinsäure ein geringeres Leitvermögen besässe, als die Bernsteinsäure selbst. Die vorstehend mitgetheilten Erfahrungen an der Glutarsäure und an der Malonsäure berechtigen aber keineswegs zu der Annahme, dass jenes überhaupt nicht möglich wäre. Vielleicht ist die Camphersäure, deren Leitvermögen in der That kleiner ist, nur der erste Fall, dem bei weiterer Nachforschung sich weitere hinzugesellen werden. Denn dass die Camphersäure sich anders verhält, als die bisher untersuchten Bernsteinsäureabkömmlinge, ist nicht überraschend, wenn man die eigenthümliche Constitution dieser Säure, welche wesentlich abweicht von der Structur aller andern bisher untersuchten Bernsteinsäureabkömmlinge, in Erwägung zieht. Die Champhersäure erscheint in der Formel



als ein alicyclisches, ein Tetramethylengebilde[1]), während alle bisher auf das electrische Leitvermögen untersuchten Bernsteinsäurederivate offene, kettenförmige Gebilde darstellen, entstanden durch Ersetzung von Wasserstoff in der Bernsteinsäure durch einwerthige Alkyle. In der Camphersäure sind aber zwei Wasserstoffatome des Bernsteinsäuregerüstes durch ein zweiwerthiges Alkylen substituirt. Man bedenke nun, wie verschieden die chemischen Functionen zweier einwerthiger Akyle und diejenigen eines zweiwerthigen Alkylens sind. Die ersteren bilden mit Sauerstoff die indifferenten Aether, die anderen dagegen die ausserordentlich reactionsfähigen Verbindungen wie Aethylenoxyd, Propylenoxyd etc., welche namentlich durch ihre Wirkung als ungemein

---

[1]) Ich möchte hier bemerken, dass die von W. H. Perkin jun. dargestellten Körper, welche er für Trimethylen- und Tetramethylencarbonsäuren hält, möglicherweise gar keine solchen, sondern olefinische Verbindungen sind. Eine gleiche Annahme machte bekanntlich schon Fittig bei der sogenannten Vinaconsäure, welche er als $CH_2 = CH - CH(CO_2H)_2$ auffasst, während sie Perkin als Trimethylenbicarbonsäure $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> C(CO_2H)_2$ betrachtet. Ich stütze mich hierbei auf das spectrometrische Verhalten der Perkin'schen Verbindungen, auf welches ich bei anderer Gelegenheit näher einzugehen beabsichtige.

kräftige Basen ausgezeichnet sind. Da der Sauerstoff den Aethern und den Alkylenoxyden gemeinsam ist, so rührt die alkalische Reaction der letzteren Körper im Wesentlichen von den Alkylenen her und so erklärt sich vielleicht die geringe Acidität der Camphersäure durch die Anwesenheit der Gruppe $\begin{matrix} H_2C- \\ | \\ H_2C- \end{matrix}$ in diesem Körper wie im Aethylenoxyd. Jedenfalls kann es bei dem ausgesprochen constitutiven Charakter der Affinitätsconstante K nicht überraschen, dass die Camphersäure einen ganz anderen Werth ergiebt, als die substituirten Bernsteinsäuren, in welchen nur einwerthige Alkyle vorhanden sind.

Ich glaube daher, dass man das scheinbar anomale elektrolytische Verhalten der Camphersäure als Argument gegen die obige Auffassung ihrer Constitution nicht betrachten darf, dass man vielmehr ein eigenthümliches Gehaben dieser Säure gerade aus ihrer besonderen Structur hätte vorhersagen können. Denn die Natur der Leitfähigkeits- und Affinitätsconstante K lässt sich nicht prägnanter charakterisiren, als es Ostwald[1]) selbst gethan hat:

»Was man allgemein über constitutive Eigenschaften sagen kann, dass sie niemals vollständig sich durch ein Schema darstellen lassen können, weil das ihrer Natur widerspricht, gilt ganz besonders für die Affinitätsconstanten. Die ganze Mannigfaltigkeit der Natur macht sich in ihnen geltend und erzeugt im Rahmen der grossen und allgemeinen Gesetzmässigkeiten die feinste Individualisirung.«

Der Ansicht Ostwald's wird man wohl gewiss beistimmen dürfen, dass nämlich die Affinitätsconstante ein höchst werthvolles Hülfsmittel zur Erforschung der chemischen Constitution darstellt, indessen wird man so weit nicht gehen können, eine durch das ganze chemische und das vielseitigste physikalische Verhalten eines Körpers begründete Constitutionsformel nur deshalb zu verwerfen, weil sich in Bezug auf die Leitfähigkeit eine bisherige Regel nicht bestätigt. Denn diese Regeln sind eben, je nach der Natur der betreffenden Körper, der Modification fähig. Dieser Anschauung hat auch offenbar Ostwald Ausdruck geben wollen in den Worten[2]): »Ich bin keinen Augenblick im Zweifel, dass es langer und mühsamer Arbeiten bedarf, bevor solche Messungen« (der Leitfähigkeit) »zu Ergebnissen führen werden, welche ein allseitig zureichendes Bild von der Gestalt der Molekeln geben werden.«

Ich habe es für nützlich erachtet, die von mir angenommene Constitution der Camphersäure auch noch auf thermischem Wege zu prüfen und auf meine Bitte war Hr. Professor Stohmann

---

[1]) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 3, 416 (1889).

[2]) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 3, 415 (1889).

in Leipzig so gütig, von den ihm übersandten, sorgfältigst gereinigten Präparaten von Camphersäure und ihrem Anhydrid die Verbrennungswärmen zu bestimmen. Dieselben ergaben sich wie folgt:

Camphersäure	1243.6 Cal.
Camphersäureanhydrid . .	1252.4 »

Schon früher hat Stohmann[1]) auch andere Orthobicarbonsäure und ihre Anhydride untersucht. Es ist interessant, die Resultate mit den bei der Camphersäure erhaltenen zu vergleichen:

	Mol. Verbr. Wärme bei const. Druck. Cal. Säuren	Differenz	Mol. Verbr. Wärme bei const. Druck. Cal. Anhydride.
Bernsteinsäure . .	356.8	12.9	369.7
Phtalsäure . . .	772.9	11.1	784.0
Maleïnsäure . . .	326.3	7.8	334.1
Itaconsäure[2]) . . .	475.9	5.9	481.8
Camphersäure . .	1243.6	8.4	1252.4

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass bei der Bildung des Anhydrids aus 1 Mol. Bernsteinsäure und aus 1 Mol. Phtalsäure ungefähr gleiche Wärmemengen absorbirt werden. Kleinere Wärmemengen werden zur Bildung der Anhydride aus 1 Mol. Maleïnsäure, 1 Mol. Itaconsäure und aus 1 Mol. Camphersäure verbraucht.

Der Arbeitsaufwand bei der Anhydrisirung stellt sich, ausgedrückt in Procenten der Verbrennungswärmen der Säuren, wie folgt dar:

Bernsteinsäure . .	3.6 pCt.
Phtalsäure . . .	1.4 »
Maleïnsäure . . .	2.4 »
Itaconsäure . . .	1.2 »
Camphersäure . .	0.7 »

Aus beiden Arten der Vergleichung ergiebt sich also übereinstimmend, dass zur Erzeugung des Anhydrids bei der Camphersäure ein viel geringerer Arbeitsaufwand erforderlich ist als bei der Bernsteinsäure. Es scheint mir dies eine kräftige Stütze für die Annahme zu sein, dass, im Gegensatz zu dem, was man aus dem Leitvermögen geschlossen hat, die Carboxyle in der Camphersäure einander nächst benachbart sind, sich in Orthostellung befinden. Der durch die thermischen Constanten documentirte, äusserst geringe Arbeitsaufwand bei der Bildung von Camphersäureanhydrid steht auch in vollem Einklange mit dem in der vorigen Abhandlung durch chemische Reactionen nachge-

[1]) F. Stohmann, loc. cit. 6, 346 und 348 (1890).

[2]) Nach einer gütigen Privatmittheilnng des Hrn. Stohmann.

wiesenen, ganz ausserordentlich starkem Bestreben der Camphersäure zur Anhydridbildung, welches Bestreben sich sogar auf ihre Ester erstreckt. Die bekannte Thatsache, ebenfalls schon in der vorhergehenden Abhandlung besprochen, dass die Neigung der Bernsteinsäure zur Anhydrisirung um so grösser wird, je mehr Alkyle eingeführt werden, erhält ferner in den Verbrennungswärmen einen zahlenmässigen Beleg, wenn man die Camphersäure als substituirte Bernsteinsäure auffasst. Bei der Itaconsäure als zweifach substituirter Bernsteinsäure

$$CH_2 = C(CO_2H)-CH_2(CO_2H)$$

steht der zur Anhydrisirung erforderliche relative oder procentige Arbeitsaufwand zwischen demjenigen bei der Bernsteinsäure und dem bei der Camphersäure, dem vierfach substituirten Derivat der Bernsteinsäure [1]).

Nach alledem darf die obige, so vielseitig begründete Constitutionsformel der Camphersäure wohl als eine sehr wahrscheinliche bezeichnet werden. Gerade bei der Camphersäure habe ich aber danach getrachtet, die Frage nach der Constitution mit möglichster Sicherheit zu beantworten, weil diese Frage aufs Engste zusammenhängt mit derjenigen nach der Structur in der ganzen grossen Gruppe der Terpene und Campherarten — wie dies in meiner vorigen Mittheilung näher dargelegt worden ist.

Ueberblicken wir nun das gesammte Ergebniss der vorliegenden Experimentalarbeit, so darf der am Schlusse der letzten Abhandlung ausgesprochene Satz, »dass alle die auf das chemische Verhalten der untersuchten Körper gegründeten Schlussfolgerungen betreffs ihrer Atomconfiguration durch das ganze spectrometrische Verhalten dieser Körper auf das Glänzendste bestätigt werden,« wohl als dem Thatbestande vollkommen entsprechend bezeichnet werden.

Es sei mir schliesslich gestattet, den befreundeten Forschern, welche an den vorstehenden Untersuchungen thätigen Antheil genommen haben, nämlich den Herren A. Osann, F. Stohmann und E. Wülfing, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen zu dürfen.

Heidelberg, im November 1891.

---

[1]) Der absolute Arbeitsaufwand bei der Anhydrisirung der Itaconsäure, 5.9 Cal., ist auffallend klein, was wohl von der Anwesenheit einer Aethylenbindung herrühren dürfte. Denn die olefinischen Orthobicarbonsäuren zeigen eine besondere Neigung zur Anhydrisirung. Manche derselben, wie Pyrocinchonsäure (Dimethylmaleïnsäure) und Xeronsäure (Diäthylmaleïnsäure) existiren überhaupt nur in Form der Anhydride.

598. A. Michaelis und O. Lampe: Ueber die Synthese des Phenylpyrazolidins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Michaelis.)

In dem vorletzten Heft dieser Berichte (S. 3231) theilt Gabriel eine Synthese des Pyrrolidins durch Einwirkung von Alkali auf δ-Chlorbutylamin mit. Es veranlasst uns dies über die Synthese des bis jetzt noch nicht bekannten Phenylpyrazolidins, die wir schon vor einiger Zeit ausführten, jedoch erst nach Abschluss unserer Untersuchung über die Eigenschaften und Derivate der genannten Verbindung veröffentlichen wollten, schon jetzt zu berichten.

Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumphenylhydrazin erhielten Michaelis und Burchard eine wohlcharakterisirte Base, das Aethylenphenylhydrazin $C_2H_4(NC_6H_5NH_2)_2$. Lässt man in gleicher Weise Trimethylenbromid $C_3H_6Br_2$ auf die genannte Natriumverbindung einwirken, so erhält man kein Trimethylenphenylhydrazin, sondern es bildet sich das Phenylpyrazolidin neben Phenylhydrazin.

$$2\,C_6H_5NNaNH_2 + C_3H_6Br_2$$

$$= \begin{array}{c} C_6H_5N\,.\,NH \\ \diagdown\;\diagup \\ C_3H_6 \end{array} + C_6H_5NH\,.\,NH_2 + 2\,NaBr.$$

Man kann sich diese Reaction so verlaufend denken, dass zuerst das Bromid,

$$BrCH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,N\,.\,C_6H_5\,.\,NH_2$$

entsteht und dass ebenso wie das δ-Chlorbutylamin,

$$Cl\,.\,CH_2CH_2CH_2\,.\,CH_2\,.\,NH_2$$

durch Alkali in Pyrrolidin, dieses durch Natriumphenylhydrazin in Phenylpyrazolidin übergeht:

$$BrCH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,NC_6H_5\,.\,NH_2$$

$$= \left.\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - NH \end{array}\right\rangle NC_6H_5 + HBr.$$

Die Ausführung der Reaction ist sehr einfach: Das feingepulverte Natriumphenylhydrazin wird mit Benzol in einen Kolben gespült und die berechnete Menge des Trimethylenbromides allmählich hinzu gefügt. Erst lässt man das Ganze längere Zeit in der Kälte stehen und erhitzt zuletzt im Wasserbade bis das gelbe Natriumphenylhydrazin verschwunden und weisses Bromnatrium an dessen Stelle vorhanden ist. Die Benzollösung wird dann mit viel Wasser wiederholt ausgeschüttelt um das Phenylhydrazin zu entfernen, darauf mit verdünnter

Salzsäure das Phenylpyrazolidin aufgenommen, letzteres aus der vom Benzol getrennten Lösung durch Alkali gefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Kali und Verdunsten des Aethers destillirt man den Rückstand im luftverdünnten Raum. Fast die ganze Menge geht dann bei 20 mm Druck bei 160° über, und ist reines Phenylpyrazolidin.

I. 0.1882 g Substanz gaben 29.55 ccm Stickstoff bei 10.5° und 759 mm Druck.
II. 0.1738 g Substanz gaben 28.7 ccm Stickstoff bei 13° und 750 mm Druck.
III. 0.3239 g Substanz gaben 0.8661 g Kohlensäure und 0.2344 g Wasser.
IV. 0.1702 g Substanz gaben 0.4527 g Kohlensäure und 0.1268 g Wasser.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	72.97	—	—	72.93	72.54	pCt.
H	8.11	—	—	8.04	8.28	»
N	18.92	18.74	19.26	—	—	»
	100.00					

Das Phenylpyrazolidin bildet eine farblose oder schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt, bei 165 mm Druck bei 210°, unter 20 mm Druck, wie angegeben, bei 160° völlig unverändert siedet und einen schwachen, eigenthümlichen Geruch besitzt. Die Verbindung hat ziemlich stark basische Eigenschaften und löst sich deshalb sowohl in verdünnter Salzsäure, als auch in viel verdünnter Essigsäure, wodurch eine Trennung von dem neben dem Pyrazolidin sich leicht bildenden Pyrazolin möglich ist. Das Phenylpyrazolidin reducirt Fehling's Lösung erst in der Wärme und giebt mit Kaliumbichromat eine ähnliche Reaction wie das Phenylpyrazolin, doch verschwindet die rothe Färbung schneller. Versetzt man die alkoholische Lösung mit einer eben solchen von Pikrinsäure, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Pikrat, $C_9H_{12}N_2$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ in gelben kurzen Nadeln aus. Ein Platindoppelsalz ist nicht zu erhalten.

Mit Phenylsenföl, sowie mit Phenylcyanat verbindet sich die Base leicht zu gut krystallisirenden Verbindungen.

Das Phenylpyrazolidin ist besonders durch seine Oxydirbarkeit ausgezeichnet, indem es schon durch den Sauerstoff der Luft in das von Emil Fischer dargestellte um 2 Atome Wasserstoff ärmere Phenylpyrazolin übergeht, das an seinem Schmelzpunkt und seiner grossen Krystallisationsfähigkeit leicht erkannt werden kann. Bringt man einige Tropfen des Phenylpyrazolidins auf ein Uhrglas, so ist die ganze Menge schon nach einigen Stunden in schöne Krystalle des Phenylpyrazolins übergegangen. Momentan findet diese Oxydation

statt, wenn man zu einer ätherischen oder petrolätherischen Lösung des Phenylpyrazolidins gelbes Quecksilberoxyd hinzufügt. Dieses färbt sich sofort unter Erwärmung schwarz und das Filtrat liefert beim Verdunsten Phenylpyrazolin.

Mit dieser leichten Oxydirbarkeit des Phenylpyrazolidins hängt es auch wohl zusammen, dass man durch Einwirkung von wässriger Natronlauge auf ein Gemisch von Phenylhydrazin und Trimethylenbromid Phenylpyrazolin und zwar in guter Ausbeute erhält.

Von dem Phenylpyrazolidin leitet sich eine Oxyverbindung $C_9H_{10}N_2O$ ab, welche von der Firma C. F. Böhringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim in der Patentschrift No. 53834 beschrieben und als Phenylpyrazin bezeichnet ist. Dieselbe wird durch Einwirkung von β-Brompropionsäureester auf Phenylhydrazin in schwachalkalischer Lösung erhalten und ist nach der in der Patentschrift angeführten Formel ein 1-Phenyl-5-Pyrazolidon:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO\diagdown \\ \,| \qquad\qquad\quad > NC_6H_5 \\ CH_2-NH\diagup \end{array}$$

Als ein Dioxyphenylpyrazolidin hat sich, wie wir hier anführen wollen, eine von Michaelis und Burmeister[1]) durch Verseifung des Einwirkungsproductes von Chlormalonsäureester auf Phenylhydrazin erhaltene Verbindung $C_9H_8N_2O_2$ ergeben, welche die genannten Forscher anfänglich für ein Indolderivat hielten[2]). Diese Verbindung ist ein 1-Phenyl-3.5-Pyrazolidon und hat darnach die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2-CO\diagdown \\ \,| \qquad\qquad\quad > NC_6H_5. \\ CO-NH\diagup \end{array}$$

Sie steht in ähnlicher Beziehung zum Malonsäureester, wie das Methylphenylpyrazolon zum Acetessigester und ist eine ausserordentlich reactionsfähige Verbindung, die zahlreiche Derivate liefert.

Rostock, den 20. November 1891.

---

[1]) Die Untersuchung über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester, welche bereits völlig abgeschlossen ist, werde ich in Gemeinschaft mit Hrn. Burmeister an anderer Stelle ausführlich mittheilen.
Michaelis.

[2]) Diese Berichte XXIV, 1800.

599. O. Hoffmann: Zur Kenntniss der Nitrosonaphtolsulfosäuren.

(Eingegangen am 23. November.)

Vor mehr als 6 Jahren hatte ich in einer kurzen Mittheilung in diesen Berichten (XVIII, 46) eine ausführlichere Analyse des Naphtolgrüns in Aussicht gestellt. Leider wurde ich durch Uebernahme anderweiter Verpflichtungen verhindert, die eingehenderen Untersuchungen, welche ich im hiesigen Universitätslaboratorium im Anschluss an die Untersuchung des Naphtolgrüns über das Verhalten der Nitrosonaphtolsulfosäuren zu Schwermetallen begonnen hatte, zum Abschluss zu bringen. Da inzwischen kürzlich von anderer Seite [1]) das Studium der Nitrosonaphtolsulfosäuren aufgenommen worden ist, so will ich nachstehend kurz über die Resultate meiner damaligen Versuche, welche als Ergänzung der von Meldola [2]) und Witt über das Verhalten der Nitrosonaphtolsulfosäuren gemachten Beobachtungen dienen können, berichten.

I. Naphtolgrün.

Das durch Einwirkung von Eisensalzen auf 1-Nitroso-2-naphtol-6-sulfosäure (aus Schäffer's β-Naphtolsulfosäure) erhaltene technische Naphtolgrün B ist wegen seiner ausserordentlichen Leichtlöslichkeit in Wasser nur schwierig analysenrein zu gewinnen. Es wurde daher das aus Neville und Winther's α-Naphtolsulfosäure entstehende Grün zur Analyse gewählt.

2-Nitroso-1-naphtol-4-sulfosaures Eisenoxyd-Natrium, $(C_{10}H_5O . NO . SO_3Na)_3 . Fe$.

Eine Lösung von Nitroso-α-naphtolsulfosäure wurde mit überschüssigem Eisenchlorid versetzt, worauf sich die Flüssigkeit tief braunschwarz färbte. Um überschüssiges Eisen zu entfernen, wurde mit Soda alkalisch gemacht und die alsbald rein grün werdende Lösung abfiltrirt, mit Kochsalz gesättigt und der krystallinisch ausfallende Farbstoff nach dem Absaugen wiederholt aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Der gereinigte Farbstoff stellt dunkelgrüne Blättchen dar, welche sich in Alkohol nicht, leicht aber in Wasser mit grasgrüner Farbe lösen. Er enthält im lufttrockenen Zustande mehrere Moleküle Krystallwasser, deren Menge jedoch nicht sicher festgestellt werden konnte, da die Wasserbestimmung bei verschiedenen Darstellungen erheblich abweichende Resultate lieferte.

---

[1]) Otto N. Witt und Herbert Kaufmann, diese Berichte XXIV, 3157.

[2]) Meldola, diese Berichte XIII, 1994.

Beim Kochen mit Natronlauge färbt sich die Lösung des Grüns unter Abscheidung von Eisenhydroxyd gelb, die Zersetzung mit Soda erfordert länger andauerndes Erhitzen, auch durch Zusatz von viel überschüssiger Mineralsäure erfolgt Zerlegung in die Componenten. Bemerkenswerth ist der Farbenumschlag von Braunschwarz in Grün, welchen die ursprüngliche Reactionsflüssigkeit durch Alkalizusatz erfährt. Vermuthlich entsteht zuerst ein neutrales Eisenoxydsalz, welches bei der Neutralisation infolge Austausches des an die Sulfogruppe gebundenen Eisens durch Alkalien in den grünen Farbstoff übergeht.

Die Analyse der bei 110—120° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0.5608 g mit Salpetersäure oxydirt = 0.0537 g Eisenoxyd.
II. 0.5297 g mit Salpetersäure oxydirt = 0.0497 g Eisenoxyd.
III. 0.4508 g mit Salpetersäure oxydirt = 0.0420 g Eisenoxyd.
IV. 0.4382 g geglüht = 0.0403 g Eisenoxyd.
V. 0.3191 g gaben 12.3 ccm Stickstoff bei 6° und 752 mm Barom.

Berechnet		Gefunden					
für $(C_{10}H_5NSO_5Na)_3Fe$		I.	II.	III.	IV.	V.	
Fe	6.37	6.7	6.56	6.55	6.43	—	pCt.
N	4.79	—	—	—	—	4.64	»

2-Nitroso-1-naphtol-4-sulfosaures Eisenoxyd-Kalium,
$(C_{10}H_5O.NO.SO_3K)_3.Fe$,

wird erhalten, wenn man die Lösungen von Nitroso-α-naphtolsulfosäure und Eisenchlorid vermischt, mit Kaliumcarbonat neutralisirt, vom Eisenoxydhydrat abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation eindampft. Es ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus concentrirten heissen Lösungen beim Erkalten in dunkelgrünen undeutlichen Krystallen ab.

Der bei 100—120° getrocknete Körper ergab die Zahlen:

I. 0.6006 g mit Salpetersäure oxydirt = 0.0513 g Eisenoxyd.
II. 0.5118 g geglüht = 0.0416 g Eisenoxyd.
III. 0.5636 g mit Salpetersäure oxydirt = 0.0483 g Eisenoxyd und 0.4188 g Baryumsulfat.
IV. 0.5802 g = 0.0506 g Eisenoxyd und 0.4336 g Baryumsulfat.

Berechnet		Gefunden				
für $(C_{10}H_5NSO_5K)_3Fe$		I.	II.	III.	IV.	
Fe	6.04	5.97	5.57	5.99	6.1	pCt.
S	10.36	—	—	10.2	10.26	»

Versetzt man Nitroso-α-naphtolsulfosäure mit Eisenvitriollösung, so färbt sich die Flüssigkeit sofort grün. Zur Ermittlung der Zusammensetzung des daraus durch Aussalzen und Umkrystallisiren gewonnenen Farbstoffs, der in seinem Aeusseren den oben beschriebenen sehr ähnlich war, wurden zahlreiche Analysen ausgeführt. Dieselben

ergaben jedoch kein sicheres Resultat. Die Analysen von zwei Darstellungen lieferten für die Formel einer Oxydulverbindung nur angenäherte Zahlen:

Berechnet		Gefunden	
für $(C_{10}H_5O.NO.SO_3Na)_2Fe$		I.	II.
Fe_2O_3	13.24	12.78	11.46 pCt.

Die Substanz war bei 180—200° getrocknet.

Die noch wiederholt umkrystallisirten Substanzen, sowie solche von neuer Darstellung ergaben jedoch gut auf die Oxydverbindung stimmende Zahlen, sodass ich zu der Annahme geneigt bin, dass sich die ursprünglich entstehende Ferro-Verbindung bei öfterem Umlösen in die Ferri-Verbindung umwandelt. [1])

Berechnet		Gefunden						
für $(C_{10}H_5O.NO.SO_3Na)_3Fe$		III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
Fe_2O_3	9.11	9	9.4	9.12	9.31	8.83	9.44	pCt.
S	10.93	—	—	—	10.97	—	—	»

Für die obige Annahme spricht auch das Verhalten des Grüns gegen überschüssiges Eisenvitriol, wodurch es bei andauerndem Erhitzen unter Eisenhydroxydabscheidung entfärbt wird.

II. 2-Nitroso-1-naphtol-4-sulfosaures Kupfer, $(C_{10}H_5O.NO.SO_3)Cu + 3H_2O$.

Vermischt man heisse Lösungen von Nitroso-α-naphtolsulfosäure oder deren Mononatriumsalz und Kupfervitriol, so scheiden sich aus concentrirter Lösung braune büschelförmig gruppirte Nadeln, aus verdünnter lange bronzeglänzende Nadeln aus. Sie sind in Wasser sehr schwer löslich, enthalten 1 Mol. Kupfer und entstehen auch bei Anwendung von nur ½ Mol. Kupfervitriol. Im Filtrat findet sich dann noch unveränderte Nitrosonaphtolsulfosäure.

Die Analyse führte zur Formel $(C_{10}H_5O.NO.SO_3)Cu + 3H_2O$. Bei 110° entweichen 2 Mol. Wasser.

I. 0.6507 g verloren bei 110° 0.0657 g Wasser = 10.09 pCt. (Th. 9.77 pCt.).

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab:

II. 0.5798 g = 0.1368 g Kupferoxyd.
III. 0.3911 g = 0.2698 g Baryumsulfat.
IV. 0.4705 g = 0.112 g Kupferoxyd.

[1]) In meiner ersten Mittheilung loc. cit. hatte ich angegeben, dass eine Analyse des Naphtolgrüns 7.7 pCt. Eisen ergeben habe. Vermuthlich hat damals ein Gemisch von Oxyd- und Oxydul-Verbindung vorgelegen, für welches die Eisenmengen von 6.37—9.27 pCt. schwanken können.

Berechnet für $(C_{10}H_5O.NO.SO_3)Cu + H_2O$		Gefunden. II.	III.	IV.	
CuO	23.91	23.6	—	23.8	pCt.
S	9.62	—	9.46	—	»

Das letzte Mol. Wasser entweicht erst bei 170—190°.

V. 0.2862 g bei 190° getrocknet, lieferten 0.0731 g Kupferoxyd = 25.54 pCt. Kupferoxyd (Th. 25.27 pCt.).

Die Nitroso-β-naphtolsulfosäure gab mit Kupfervitriol einen unlöslichen, amorphen, braungelben Niederschlag, der nicht analysirt wurde.

III. Verhalten von Nitrosonaphtolsulfosäuren zu ammoniakalischen Metallsalzlösungen.

Die oben erwähnten Nitrosonaphtolsulfosäuren liefern mit ammoniakalischen Schwermetallsalzlösungen meist schön krystallisirende Verbindungen, welche auf 1 Mol. Sulfosäure 1 Mol. Metall und 2 Mol. Ammoniak enthalten und beim Kochen mit Wasser Ammoniak abgeben. Dargestellt wurden die folgenden Verbindungen.

2-Nitroso-1-naphtol-4-sulfosaures Kupfer-Ammonium,

$$(C_{10}H_5O)\begin{matrix}NO\,.\,NH_3\\SO_3\,.\,NH_3\end{matrix}\!\!>Cu + H_2O.$$

Beim Vermischen warmer stark ammoniakalischer Lösungen von Nitroso-α-naphtolsulfosäure und Kupfersulfat scheiden sich braune, im reflectirten Lichte prachtvoll bronce glänzende schiefe Täfelchen aus. Dieselben lösen sich schwierig in Wasser und entstehen auch aus der vorher beschriebenen Kupferverbindung beim Erwärmen mit Ammoniak.

Bei der Analyse wurden erhalten die Zahlen:

I. 0.6026 g = 0.1324 g Kupferoxyd.

II. 0.5696 g mit Kalilauge gekocht gaben 0.313 g Platin als Platinsalmiak.

III. 0.5236 g = 0.1147 g Kupferoxyd.

IV. 0.4312 g = 0.0933 g Kupferoxyd.

V. 0.5222 g verloren bei 110° 0.023 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_5N.SO_5Cu, 2NH_3, H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
CuO	21.64	21.97	—	21.91	21.63	—	pCt.
NH_3	9.28	—	9.48	—	—	—	»
H_2O	4.91	—	—	—	—	4.4	»

1-Nitroso-2-naphtol-6-sulfosaures Kupfer-Ammonium,

$$(C_{10}H_5O)\begin{matrix}NO\,.\,NH_3\\SO_3\,.\,NH_3\end{matrix}\!\!>Cu + H_2O,$$

entsteht wie die vorher beschriebene Verbindung aus Nitroso-β-naphtolsulfosäure. Sie bildet schwerlösliche, braune bronce glänzende Blättchen.

I. 0.4122 g = 0.0894 g Kupferoxyd.
II. 0.4356 g verloren bei 100—120° 0.023 g Wasser und gaben 0.0924 g Kupferoxyd.
III. 0.3432 g = 0.074 g Kupferoxyd.
IV. 0.39 g verloren bei 100—120° 0.0203 g Wasser.
V. 0.311 g gaben 30.5 ccm Stickstoff bei 752 mm Barom. und 13°.

Berechnet für $C_{10}H_5N.SO_5Cu, 2NH_3, H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
CuO	21.64	21.7	21.21	21.56	—	—	pCt.
N	11.46	—	—	—	—	11.44	»
H_2O	4.91	—	5.28	—	5.2	—	»

2-Nitroso-1-naphtol-4-sulfosaures Zink-Ammonium,

$$C_{10}H_5O\genfrac{<}{}{0pt}{}{NO-NH_3}{SO_3-NH_3}>Zn + H_2O,$$

bildet sich beim Vermischen warmer, nicht zu verdünnter ammoniakalischer Lösungen von Nitroso-α-naphtolsulfosäure und Zinksulfat und krystallisirt beim Erkalten in Form von glänzenden braunrothen Nadeln, die in ammoniakalischem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Die Analyse ergab:

I. 0.3893 g = 0.0832 g Zinkoxyd und 0.233 g Baryumsulfat.
II. 0.4248 g verloren bei 110° 0.0227 g Wasser.
III. 0.256 g bei 110° getrocknet, gaben 26 ccm Stickstoff bei 5° und 756 mm Barom.

Berechnet für $C_{10}H_5O.NO.SO_3, 2NH_3, Zn, H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	
ZnO	22.01	21.37	—	—	pCt.
H_2O	4.89	—	5.34	—	»
S	8.69	8.22	—	—	»

Berechnet für wasserfrei		Gefunden
N	12	12.34 pCt.

1-Nitroso-2-naphtol-6-sulfosaures Zink-Ammonium,

$$C_{10}H_5O\genfrac{<}{}{0pt}{}{NO\,.\,NH_3}{SO_3\,.\,NH_3}>Zn + H_2O.$$

Gelbgrüne glänzende Blättchen, in Wasser ziemlich schwer löslich.

I. 0.3643 g = 0.08 g Zinkoxyd.
II. 0.3302 g verloren 0.0169 g Wasser bei 110°.
III. 0.3126 g lieferten bei 12° und 753 mm Barom. 21 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3O_6ZnS$		Gefunden I.	II.	III.	
ZnO	22.01	21.95	—	—	pCt.
N_3	11.41	—	—	11.7	»
H_2O	4.89	—	5.11	—	»

Die Substanz verliert auch über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser, wobei die Farbe in gelblich übergeht.

Analoge Verbindungen, welche jedoch nicht analysirt wurden, bilden sich mit ammoniakalischen Cadmiumsalzlösungen. Der Körper aus Nitroso-α-naphtolsulfosäure krystallisirt in Form von orangefarbenen langen Nadeln, derjenige aus Nitroso-β-naphtolsulfosäure in gelbgrünen mikroskopischen Blättchen.

IV. Neutrales 1-Nitroso-2-naphtol-6-sulfosaures Natrium, $C_{10}H_5O . NO . SO_3 . Na_2 + 2 H_2O$.

Im Anschluss an die vorstehenden Mittheilungen will ich noch das neutrale nitroso-β-naphtolsulfosaure Natrium beschreiben, welches von Meldola noch nicht erwähnt ist. Man erhält dasselbe auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zur heissgesättigten Lösung von nitroso-β-naphtolsulfosaurem Natrium in feinen, grünen Nädelchen, die mit verdünntem Alkohol gewaschen und getrocknet wurden.

I. 0.3026 g gaben 0.134 g Natriumsulfat.

II. 0.263 g verloren bei 100—140° 0.03 g Wasser und gaben 0.1152 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{10}H_5N . SO_5Na_2 + 2 H_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.	
Na	13.81	14.34	14.14	pCt.
H_2O	10.81	—	11.4	»

Halle a./S., im November 1891.

---

600. Paul Jannasch und P. Etz: Ueber neue quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrome.

(Eingegangen am 25. November.)

I. Die Trennung von Wismuth und Cadmium.

Bei der Trennung einiger Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, wie Blei, Wismuth, Cadmium und Zinn, nach den üblichen Methoden auf flüssigem Wege stösst man nicht selten auf ganz unerwartete Schwierigkeiten, welche die Genauigkeit der Analysen nicht unerheblich beeinflussen. Zuverlässiger erweisen sich hier offenbar die Trennungen in einem Chlorstrome, von welchen die meisten bereits studirt worden sind.

Die wesentlichen Vortheile, welche das Brom in seiner Anwendung gewährt, ferner meine Beobachtung, dass die Verflüchtigungsgrade der Metall-Bromide untereinander grössere Unterschiede aufweisen, als diejenigen der correspondirenden Chloride, bewog mich, meine schon vor einigen Jahren mit Hülfe von Bromgas unternommenen Analysen[1]) von Neuem aufzunehmen und weiter auszudehnen. Gleich die erste Untersuchung dieser Art, gemeinschaftlich mit Hrn. Etz unternommen, ist so günstig ausgefallen, dass wir uns der Hoffnung hingeben dürfen, der quantitativen Analyse durch unser neues Verfahren eine Reihe höchst einfacher und sicher genauer Metalltrennungen zu erschliessen.

Der Gang unserer Analyse war der folgende. Als Ausgangsmaterial benutzten wir Cadmiumsulfat und metallisches Wismuth, von deren Reinheit wir uns durch besondere Analysen überzeugten. Diese Substanzen wurden in Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit soviel Salzsäure aufgenommen, als eben nöthig ist, damit bei dem Zusatz von ca. 100 ccm Wasser kein basisches Wismuthchlorid ausfällt. Aus dieser bis zur Kochhitze erwärmten Lösung wurden die Metalle durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt, auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit warmem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und darnach behufs Gewichtsbestimmung des Niederschlages in einem Luftbade vollständig getrocknet.

Das wasserfreie Gemisch der Sulfide wird in einem Porzellanschiffchen in ein getrocknetes Kaliglasrohr gebracht und nun aus einem Gasometer ein lebhafter Luftstrom, welcher einen Brom enthaltenden Glascylinder durchstreicht, darüber geleitet[2]). Schon in der Kälte wirkt das Brom auf die Substanz ein, bald muss man jedoch die Reaction unterstützen und den ganzen Vorgang befördern und vollenden durch mässiges Erhitzen mit einer anderthalbzollhohen, in fächelnder Bewegung gehaltenen Gasflamme, wobei man im Rohr das zeitweilige Auftreten einer fahlgelben Flammenerscheinung beobachten kann.

Nach etwa einer halben Stunde ist alles Wismuth in die mit ganz schwacher Salzsäure angefüllten Vorlagen gedrängt, während alles Cadmium als Bromid im Schiffchen zurückbleibt. Das so entstandene Cadmiumbromid wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und in der Kochhitze durch Natriumcarbonat gefällt. Die aus den Vorlagen stammende Wismuthlösung wurde eingedampft und diese Operation zwei- bis dreimal nach Zusatz von Salpetersäure wiederholt, um die bei der späteren Fällung störend wirkende Salzsäure[3]) zu vertreiben,

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie. 1889. N. F. 40, 230.

[2]) cf. den a. a. O. S. 230 beschriebenen, damals benutzten Apparat.

[3]) Wir werden bei unseren demnächstigen Versuchen die Vorlagen mit ganz verdünnter Salpetersäure füllen, anstatt mit Salzsäure.

worauf man schliesslich das Wismuth durch Kochen mit einem Gemisch von gewöhnlichem Ammoncarbonat und wenig Ammoniak ausscheidet.

Dass durch obige Behandlungsweise eine vollständige Abscheidung des Wismuths erfolgt war, ergab sich aus der sorgfältigen Prüfung des Cadmiumpräparates. Bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung desselben konnte keine Spur von Braunfärbung beobachtet werden, welche anwesendes Wismuth sofort hervorgebracht hätte, sondern der Niederschlag fiel von Anfang an rein gelb aus. Ferner trat in dieser Cadmiumlösung bei noch so starker Verdünnung mit Wasser keine milchige Trübung von Wismuthoxychlorid ein.

Analysenresultate.

I. 0.5224 g $(CdSO_4)_3 + 8H_2O$ und 0.3504 g met. Wismuth gaben = 0.2607 g CdO u. 0.3908 g Bi_2O_3 = 0.3504 g Bi.

II. 0.4918 g Cadminiumsulfat und 0.3164 g met. Wismuth gaben = 0.2458 g CdO und 0.3533 Bi_2O_3 = 0.3167 g Bi.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
CdO	49.94	49.97	49.98 pCt.
Bi	100.00	100.10	100.00 »

Wichtig ist bei der neuen Trennungsmethode besonders zu beachten, dass das Sulfidgemisch vollkommen wasserfrei zur Zersetzung im Bromstrome gelangt, da sich sonst gleichzeitig etwas nicht flüchtiges basisches Wismuthsalz bildet. Eine im Verbrennungsrohr unter Umständen zurückbleibende weisse, feste Verbindung erwies sich als Wismuthoxybromid, sehr leicht löslich in kalter, verdünnter Säure.

Weiterhin hat man zu berücksichtigen, dass man am Schlusse das Porzellanchiffchen nicht so stark erhitzt, dass kleine lebhaft flimmernde Blättchen von Cadmiumbromid sich dem Gasstrome beizumengen beginnen, und endlich muss man wissen, dass bei der Schwefelwasserstofffällung sehr gern geringe Mengen (0.0010 — 0.0015 g) von Cadmiumoxyd gelöst bleiben, was sich aber durch entsprechende Abstumpfung der freien Salzsäure durch Natriumcarbonat im Verlaufe der Fällung erfolgreich vermeiden lässt.

Umständlich bei unserer Methode bleibt nur noch die Fällung der Metalle als Sulfide; wir hoffen aber diese Umwandlung späterhin auf eine andere, viel einfachere Weise direct im Porzellanschiffchen selbst vornehmen zu können.

Heidelberg. Universitätslaboratorium. November 1891.

601. C. A. Lobry de Bruyn: Ueber die Substitution der Nitrogrupe durch Chlor und Brom.

(Eingegangen am 16. November.)

Im letzten Heft dieser Berichte (S. 2939) theilt Lothar Meyer die Ergebnisse verschiedener Versuche über Bromüberträger mit, welche von Mac Kerrow im Laboratorium zu Tübingen ausgeführt worden sind. Zu diesen Versuchen hat hauptsächlich das *m*-Dinitrobenzol gedient.

Ich bin nun seit vielen Jahren zeitweise mit einer vergleichenden Untersuchung der drei isomeren Dinitrobenzole beschäftigt, wie ich schon früher angekündigt habe[1]). So ist auch die Einwirkung der zwei Halogene Chlor und Brom auf die drei Isomeren schon vor Jahresfrist studirt worden und ist dieser Theil der Arbeit im Januar dieses Jahres ganz zum Abschluss gebracht. Da nun die von mir erhaltenen Resultate theilweise mit denjenigen von Mac Kerrow übereinstimmen, theilweise jedoch diese ergänzen und überdies das von Mac Kerrow in Aussicht gestellte Studium des Verhaltens der *o*- und *p*-Dinitrobenzole, den zwei Halogenen gegenüber, schon von mir ausgeführt worden ist, so erlaube ich mir an dieser Stelle vorläufig Einiges über meine Versuche mitzutheilen. Eine ausführlichere Abhandlung über die drei Isomeren, welche auch die Beschreibung der Versuche mit den zwei Halogenen enthalten wird, erscheint später im Recueil des Pays-Bas; die in den letzten Monaten aufgenommene Arbeit über das freie Hydroxylamin [2]) möge die Verzögerung der Publication erklären.

Herr Mac Kerrow hat, der genannten Abhandlung nach, nur mit Brom gearbeitet und sich fast immer eines Bromüberträgers (Eisenchlorid, -bromid, -bromür) bedient; ich habe auch das Verhalten des Chlors studirt, aber niemals Chlor- oder Bromüberträger angewendet.

Die Resultate sind folgende:

Mit Chlor bei ungefähr 200° entsteht:

aus *o*-Dinitrobenzol Dichlorbenzol, wenn überhaupt, so jedenfalls sehr wenig *o*-Chlornitrobenzol;

aus *m*-Dinitrobenzol sowohl *m*-Chlornitrobenzol als Dichlorbenzol.

Aus *p*-Dinitrobenzol ausschliesslich *p*-Chlornitrobenzol.

Mit Brom entstehen bei einer Temperatur über 200° aus allen drei Isomeren die correspondirenden Bromnitrobenzole. Die Dibrombenzole bilden sich nicht, die Bromirung geht sogleich weiter unter

---

[1]) Recueil des Pays-Bas IX, 212.

[2]) » » » X, 100.

Bildung von Bromwasserstoff. Es stimmt dieses letzte Ergebniss mit den von Kekulé[1]) und Scheufelen[2]) für Nitrobenzol, von Mac Kerrow für *m*-Dinitrobenzol erhaltenen Resultaten überein.

Es bildet sich in allen Fällen zu gleicher Zeit ein Stickstoffoxychlorid resp. -bromid, oder genauer ausgedrückt, die in Wasser geleiteten Reactionsgase veranlassen die Bildung der Halogenwasserstoffsäuren und von Salpeter- oder Salpetrigsäure. Bei den Reactionen mit Chlor entsteht ein braungelbes Gas, offenbar $NOCl$ oder $NOCl$, mit überschüssigem Chlor gemischt.

Vergleicht man die obenstehenden Resultate mit denjenigen von Page[3]), so lässt sich deutlich der Einfluss der Temperatur und besonders des Halogenüberträgers erkennen. Es erhielt dieser Chemiker aus Mononitrobenzol und Chlor in Gegenwart von Eisenchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur $C_6H_3Cl_2 . NO_2$ (1 . 4 . 3), bei 100° ein $C_6HCl_4 . NO_2$, und erst über 100° sah er die Nitrogruppe austreten, indem sich C_6Cl_6 bildete. Bei meinen Versuchen ohne Chlorüberträger fing die Einwirkung erst bei ungefähr 200° an; aus *m*-Dinitrobenzol entstand erst $C_6H_4 . Cl . NO$ (1 . 3); dann auch $C_6H_4Cl_2$; aus *o*-Dinitrobenzol sogleich $C_6H_4Cl_2$, ohne dass $C_6H_4Cl . NO_2$ (1 . 2) hat isolirt werden können. Es sind also beide Nitrogruppen eliminirt worden ohne Substitution von Wasserstoff.

Lothar Meyer und Mac Kerrow ziehen aus ihrem Versuch mit *m*-Nitrobenzoësäure und Brom den Schluss, dass auch der Wasserstoff in diesem Körper durch die Gegenwart der zwei negativen Gruppen gegen die Einwirkung des Broms widerstandsfähiger geworden ist. Es sei daran erinnert, dass Halberstadt[4]) bewiesen hat, dass aus *p*-Nitrobenzoësäure mit Brom direct *p*-Brombenzoësäure gebildet wird. Es ist dieser Fall meines Wissens das erste Beispiel einer directen Substitution der Nitrogruppe durch Brom, ohne gleichzeitige weitere Einwirkung.

Es hat das vergleichende Studium der drei Dinitrobenzole noch zu anderen interessanten Ergebnissen geführt[5]).

Amsterdam, 14. November 1891.

Chemisches Laboratorium der Marine.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 169.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **231**, 169.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **225**, 206.

[4]) Diese Berichte XIV, 907 u. 1172. Siehe auch Claus und Lade, diese Berichte XIV, 1168.

[5]) z. B. Recueil des Pays-Bas II, 205, 238; IX, 210.

602. F. Foerster: Einige weitere Beobachtungen über kohlenoxydhaltige Platinverbindungen.

[Mittheilung aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. November vom Verfasser.)

Im Anschluss an die vor Kurzem von F. Mylius in Gemeinschaft mit mir beschriebenen, Kohlenoxyd enthaltenden Platinverbindungen[1]) habe ich einige weitere Betrachtungen auf demselben Gebiete gemacht, welche sich im Wesentlichen auf die bei der Einwirkung freier Basen auf Kohlenoxydplatinverbindungen auftretenden Erscheinungen beziehen und über welche im Folgenden berichtet werden soll. Schon Schützenberger[2]) gelang es, die von ihm durch Ueberleiten von Chlor und Kohlenoxyd über Platin erhaltenen Verbindungen mit Ammoniak zu vereinigen; durch Einleiten desselben in die Lösung jener Körper in Tetrachlorkohlenstoff konnte er die Verbindungen $PtCl_2, CO, 2NH_3$ und $PtCl_2, 2CO, 2NH_3$ gewinnen. Bei den früheren Versuchen von F. Mylius und mir wurden gelegentlich auch Körper beobachtet, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die Kohlenoxydplatinverbindungen entstanden, deren schwere Zugänglichkeit und geringe Beständigkeit aber von einem eingehenderen Studium abschreckten[3]). Um die Einwirkung freier Basen auf die Kohlenoxydplatinverbindungen näher zu studiren, habe ich das Pyridin gewählt und dessen Verhalten zu Kohlenoxydplatinchlorid und -bromid näher untersucht.

Als erste Producte der Einwirkung freier Basen auf die letztgenannten kohlenoxydhaltigen Körper erhält man Verbindungen vom Typus $COPtH_2, R$, wo R eine einsäurige Base bedeutet. Es findet somit eine vollkommene Analogie in dem Verhalten des von Zeise[4]) entdeckten Aethylenplatinchlorides, $C_2H_4PtCl_2$, mit dem Kohlenoxydplatinchlorid statt; denn auch von ersterem hat zuerst Zeise die Ammoniakverbindung $C_2H_4PtCl_2, NH_3$ und $C_2H_4PtCl_2, NH_4Cl, H_2O$ erhalten, und Griess und Martius[5]) haben analoge Verbindungen mit organischen Basen, wie Anilin oder Aethylendiamin, sowie mit den denselben entsprechenden Chlorhydraten dargestellt und kurz beschrieben. Die folgenden Formeln zeigen die Uebereinstimmung beider Verbindungsreihen:

Aethylenverbindungen	Kohlenoxydverbindungen
$C_2H_4PtCl_2, R$	$COPtCl_2, R$
$C_2H_4PtCl_2, R, HCl$	$COPtCl_2, R, HCl$.

[1]) Diese Berichte XXIV, 2424.

[2]) Bull. de la soc. chim. [2] 14, 87.

[3]) a. a. O. 2435.

[4]) Pogg. Ann. 21, 497 und 40, 234.

[5]) Lieb. Ann. 120, 326.

Einwirkung von Pyridin auf Kohlenoxydplatinchlorid. Pyridinkohlenoxydplatinchlorid.

Setzt man zu dem durch Ueberleiten von Chlor und Kohlenoxyd über Platinchlorid erhaltenen Rohproducte Pyridin, so löst sich ersteres mit schön dunkelgrüner Farbe auf. Wasser zersetzt die Lösung rasch unter Platinabscheidung. Alkohol lässt die Färbung in Gelb übergehen, und aus der gelben Lösung scheidet sich beim Eindunsten eine harzige Masse ab.

Dieselbe Substanz erhält man, wenn zu der salzsauren Lösung von Kohlenoxydplatinchlorid eine wässerige Pyridinlösung gesetzt wird. Der Anfangs in Folge der Gegenwart überschüssiger Salzsäure entstehende krystallisirte Niederschlag von salzsaurem Pyridinkohlenoxydplatinchlorid verschwindet auf weiteren Pyridinzusatz, und an seine Stelle tritt eine harzige Ausscheidung von gelber Farbe, welche rasch von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und mit etwas Wasser gewaschen wird. Der zwischen Fliesspapier getrocknete Körper löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, sehr leicht auf; aus diesen Lösungen scheidet er sich als Oel ab, welches nach einiger Zeit zu einem von Krystallen durchsetzten Harze erstarrt, ohne jedoch vollkommen fest zu werden. Eine Trennung der Krystalle von dem harzigen Theile gelang nicht, so dass nichts übrig blieb, sollte der Körper analysirt werden, als das nach Verdunsten des Lösungsmittels, am besten Essigäther, zurückbleibende Oel zur Analyse zu nehmen. Da der Körper sich bei 100° bereits zersetzt, wurden die letzten Mengen des Lösungsmittels bei gelinder Wärme verdampft. Der Rückstand enthielt 51.75 pCt. Platin. Soweit man berechtigt ist, aus einer in der genannten Weise ausgeführten Analyse Schlüsse zu ziehen, bestätigt diese Bestimmung die schon aus der Bildungsweise zu entnehmende Ansicht, dass in dem Körper die dem salzsauren Pyridinkohlenoxydplatinchlorid entsprechende freie Base, das Pyridinkohlenoxydplatinchlorid, $COPtCl_2, C_5H_5N$, vorliegt; in der That entspricht dieser Formel ein Platingehalt von 52.25 pCt.

Der harzige Körper besitzt ausgeprägt basische Eigenschaften: bei Gegenwart von etwas Alkohol verbindet er sich mit Salzsäure zu dem Chlorhydrat $COPtCl_2, C_5H_5N, HCl$. Versuche, das Bromid der Base darzustellen, misslangen; unter allen Umständen krystallisirt auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zur Lösung der Base das früher beschriebene bromwasserstoffsaure Pyridinkohlenoxydplatinbromid,

$$COPtBr_2, C_5H_5N, HBr,$$

aus, wie eine Platinbestimmung bestätigte:

	Gefunden	Berechnet
Pt	36.03	35.88 pCt.

Fügt man zu der alkoholischen Lösung der Base eine ebensolche von Pikrinsäure, so fällt ein aus kleinen gelben Nadeln bestehender Niederschlag aus, welcher aber schon im nächsten Augenblicke sich unter Schwarzfärbung zersetzt.

Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür.

Das Pyridinkohlenoxydplatinchlorid löst sich in überschüssiger, wässeriger Pyridinlösung auf; fügt man zu der entstandenen farblosen Lösung vorsichtig Salzsäure, so fällt ein heller, krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich aber unter diesen Umständen sehr rasch zersetzt. Günstiger verläuft der Vorgang, wenn man das Pyridin in überschüssiger Essigsäure gelöst anwendet; auch in diesem Falle erhält man zu Anfang die freie Base. Um den erwähnten krystallinischen Körper darzustellen, verfährt man zweckmässig wie folgt: Man löst Pyridin in seinem doppelten Volumen 94procentigen Alkohols und fügt diese Lösung vorsichtig zu einer nicht allzu concentrirten salzsauren Lösung von Kohlenoxydplatinchlorid. Das dabei ausfallende Pyridinkohlenoxydplatinchlorid bringt man durch kräftiges Umschütteln wieder in Lösung und fährt mit dem Pyridinzusatz fort, bis die Anfangs goldgelbe Lösung in hellgelb übergegangen ist. Hat man bei der Operation für genügende Abkühlung durch kaltes Wasser gesorgt und keinen unnöthigen Ueberschuss von Pyridin hinzugesetzt, so scheidet sich nun unter gleichzeitiger Gasentwickelung ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag ab, welcher, wenn er sich nicht mehr vermehrt, rasch von der Flüssigkeit getrennt und mit Alkohol gewaschen wird. In jedem Falle thut man gut, bei der Herstellung des Niederschlages in kleinen Portionen zu arbeiten, da die Bedingungen, unter denen er sich zersetzt, nicht ganz leicht zu vermeiden sind.

Der Niederschlag ist kein einheitlicher Körper, er löst sich zwar zum grössten Theil unter Kohlenoxydentwickelung in Cyankalilösung auf, wie dies früher als allgemeine Reaction aller kohlenoxydhaltigen Platinverbindungen festgestellt wurde, doch bleibt stets ein kohlenoxydfreier Rückstand ungelöst, auf den weiter unten zurückzukommen ist. Zur Reinigung kann man den Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiren, in welchem die kohlenoxydhaltige Verbindung in der Wärme sich reichlich auflöst. Dabei tritt stets in Folge der nöthigen Erwärmung unter Platinabscheidung eine theilweise Zersetzung derselben ein; das Filtrat lässt beim Erkalten, zumal wenn man die Wände des Krystallisirgefässes mit dem Glasstabe reibt, kleine, nadelförmige Krystalle ausfallen, deren gelbgrüne Farben an diejenige der Wolframsäure erinnert. Dieselben sind nunmehr rein und ergeben, in vacuo über Schwefelsäure getrocknet, Zahlen, welche zu der Zusammensetzung $PtCOClC_5H_5N$ als der einfachsten führen. Da

hierin jedoch das Platin unter allen Umständen dreiwerthig sein müsste, wird man zweckmässig obige Formel verdoppeln und dem Körper die Zusammensetzung eines Dipyridinkohlenoxydplatinchlorürs:

$$\begin{array}{c} COPtCl,\ C_5H_5N \\ | \\ COPtCl,\ C_5H_5N \end{array}$$

zuertheilen. Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden				
C_{12}	144	21.35	21.60	—	—	—	pCt.
H_{10}	10	1.48	1.65	—	—	—	»
N_2	28	4.15	—	4.35	—	—	»
O_2	32	4.74	—	—	—	—	»
Cl_2	71	10.52	—	—	10.54	10.83	»
Pt_2	389.6	57.76	—	—	57.61	57.31	»
	684.6	100.00.					

Die Bestimmung des Platins bei dieser Verbindung bedarf einiger Aufmerksamkeit. Zersetzt man nämlich den Körper durch Eindampfen mit Ammoniak auf dem Wasserbade, so kommt, wenn der Rückstand fast trocken ist, ein Punkt, an welchem das Platin plötzlich unter theilweisem Erglühen eine Verpuffung erleidet, und ein feiner Staub von Platin umhergeschleudert wird. Offenbar geht das ursprünglich sehr fein ausgeschiedene Platin dabei in eine andere Modification über, und die dabei freiwerdende Wärme bringt das noch im Rückstande enthaltene Wasser zu plötzlichem Verdampfen. Auch wenn man den Tiegel im fraglichen Augenblicke bedeckt hält, werden oft noch kleine Mengen Platin aus dem Tiegel herausgeschleudert, wodurch ein Verlust bei der Analyse entsteht.

Das Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür wird schon durch geringe Mengen von Feuchtigkeit zersetzt. In Aethyl- oder Methylalkohol ist die Verbindung, namentlich in der Wärme reichlich löslich, ebenso in Benzol und Chloroform, doch erfolgt beim Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln stets mehr oder weniger weitgehende Zersetzung, da die Verbindung Temperaturen über 60° nicht erträgt, ohne unter Schwarzfärbung zu zerfallen. In Aether, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff löst sich der Körper kaum auf.

Betrachten wir die Bildungsweise des Dipyridinkohlenoxydplatinchlorürs, welches offenbar ein Reductionsproduct des Pyridinkohlenoxydplatinchlorids ist, so ist die Frage zu beantworten, was aus dem vom Ausgangsmaterial abgespaltenen Chlor geworden ist. Auf das Pyridin hatte dasselbe, wie besonders nachgewiesen wurde, keinen Einfluss ausgeübt. Es zeigte sich nun, dass jener oben erwähnte kohlenoxydfreie Theil des rohen Reactionsproductes, die schon von Anderson dargestellte und von Jörgensen[1]) weiter erforschte,

[1]) Journ. f. pr. Chem. 33, 504 u. ff.

nach der Formel $PtCl_2, (C_5H_5N)_2$ zusammengesetzte Verbindung war, und wenn die dabei auftretende Menge derselben auch nur gering war, so liessen sich doch aus der bei jener Reaction erhaltenen Mutterlauge noch reichliche Mengen von Umwandlungsproducten dieser Verbindung abscheiden. Damit durfte diese Platinchlorürverbindung als zweites wesentliches Reactionsproduct angesprochen werden. Es ist also aus einem Theil des Ausgangsmaterials Kohlenoxyd abgespalten worden und dieses hat sich dann jedenfalls mit dem gleichzeitig in Freiheit gesetzten Chlor zu Chlorkohlenoxyd verbunden, welches sich aber alsbald unter dem Einflusse des Wassers in Kohlensäure und Salzsäure wieder spalten musste. In der That liess sich auch nachweisen, dass das, wie erwähnt, bei der vorliegenden Reaction sich entwickelnde Gas aus Kohlensäure bestand; die Reaction, bei welcher das Diprydinkohlenoxydplatinchlorür entsteht, lässt sich somit durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$3\,COPtCl_2, C_5H_5N + 3\,C_5H_5N + H_2O = \begin{array}{c} COPtCl, C_5H_5N \\ | \\ COPtCl, C_5H_5N \end{array}$$
$$+ PtCl_2(C_5H_5N)_2 + CO_2 + 2\,C_5H_5N, HCl.$$

Wie gesagt, ergiebt die Untersuchung der Mutterlauge, welche von dem rohen Dipyridinkohlenoxydplatinchorür abfiltrirt wird, wichtige Aufschlüsse über obige Reaction, da in ihr die Hauptmenge der Platinchlorürverbindungen sich vorfindet. Erwärmt man die Mutterlauge, so findet unter dem Einfluss des überschüssigen Pyridins eine Zersetzung der noch vorhandenen kohlenoxydhaltigen Verbindungen statt. Verdampft man jedoch die Mutterlauge langsam an einem kühlen Ort, so scheiden sich bald schwere, schiefwinkelige Plättchen von gelbgrüner Farbe aus. Dieselben enthalten Kohlenoxyd und lassen sich, da sie in den meisten Lösungsmitteln unlöslich sind, am besten dadurch reinigen, dass man sie in einer viel grösseren Menge heisser concentrirter Salzsäure löst und der Lösung Wasser zusetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich alsdann gelbgrüne glänzende Kryställchen ab, welche von der Flüssigkeit getrennt, mit Salzsäure gewaschen und schliesslich bei 100° getrocknet werden. Aus der Analyse ergab sich für die vorliegende Verbindung die Formel $Pt_2Cl_3CO(C_3H_5N)_3$.

	Berechnet		Gefunden				
C_{16}	192	25.23	25.11	—	—	—	pCt.
H_{15}	15	1.97	2.12	—	—	—	»
N_3	42	5.52	—	5.65	—	—	»
O	16	2.10	—	—	—	—	»
Cl_3	106.5	13.99	—	—	13.66	—	»
Pt_2	389.6	51.19	—	—	—	50.93	»
	761.1	100.00.					

Zu einer Vorstellung über die Constitution der vorliegenden Verbindung gelangt man, wenn man obige empirische Formel verdoppelt, dieselbe lässt sich dann auflösen in

$$(CO\,Pt\,Cl)_2(C_5H_5N)_2,\ 2\,Pt\,Cl_2(C_5H_5N)_2.$$

Eine Bestätigung findet diese Auffassung der Verbindung durch ihr Verhalten gegen Wasser. Kocht man sie nämlich damit, so findet eine Spaltung der Doppelverbindung in ihre beiden Componenten statt: sie färbt sich schwarz, indem das Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür sich zersetzt, während Platosopyridinchlorid in Lösung geht und in derselben mittels Bromwasserstoff durch den für dasselbe charakteristischen weissen Niederschlag nachgewiesen werden kann.

Dass in der vorgeschriebenen Substanz nicht etwa ein zufälliges Gemenge, sondern eine wirkliche Verbindung vorliegt, erhellt aus dem Umstande, dass, wie erwähnt, der Körper sich in heisser Salzsäure, ohne Veränderung zu erleiden, auflöst, während Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür von derselben zersetzt wird. Ferner spricht dafür die Thatsache, dass die Verbindung bei 100° sich unzersetzt trocknen lässt; bei höherer Temperatur zersetzt sie sich jedoch unter Schwarzfärbung, ohne zu schmelzen.

Bei weiterem Eindunsten der von der eben beschriebenen Verbindung befreiten Mutterlauge erscheinen allmählich zwei kohlenoxydfreie Platinverbindungen, nämlich grosse, wasserhelle, schiefwinkelige Prismen und gelbbraun gefärbte verfilzte Nädelchen, von denen erstere in kaltem Wasser leicht löslich sind, während letztere sich darin nicht auflösen. Jene erwiesen sich nach allen ihren Reactionen als identisch mit dem von Jörgensen[1]) beschriebenen Platodipyridinchlorid $Pt\,Cl_2(C_5H_5N)_4 + 3H_2O$. Die wässrige Lösung der Verbindung giebt nämlich mit Platinchlorid einen anfangs gelatinösen Niederschlag, concentrirte Bromwasserstoffsäure fällt weisse Täfelchen, Jodkalium einen weissen, krystallinischen Niederschlag, und die alkoholische Lösung des Körpers wird durch Aether gefällt. Bei 100° verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser und färben sich gelblich, indem die Hälfte des in ihnen enthaltenen Pyridins entweicht; das Auftreten des Platodipyridinchlorids beruht jedenfalls darauf, dass die ursprünglich entstandene Verbindung $Pt\,Cl_2(C_5H_5N)_2$ sich im Entstehen im überschüssigen Pyridin zum grössten Theil gelöst hat, wie ja auch Jörgensen das Platodipyridinchlorid durch Lösen jener Verbindungen in Pyridin dargestellt hat.

Als Zersetzungsproduct der letzteren Verbindung sind die in Wasser unlöslichen gelbbraunen Nädelchen aufzufassen; ebenso wie in der Wärme sich die wässerige Lösung von Platodipyridinchlorid

[1]) a. a. O.

unter Abscheidung von unlöslichem Platosopyridinchlorid zersetzt, so findet dieselbe Spaltung auch statt, wenn jene Lösung langsam an der Luft verdunstet wird. In der That ergab eine an dem vorliegenden Körper ausgeführte Platinbestimmung einen Gehalt von 45.60 pCt. Platin, während die Formel $PtCl_2(C_5H_5N)_2$ 45.96 pCt. verlangt. Die zuerst sich ausscheidenden Antheile dieser Verbindung sind es auch, welche mit dem noch in Lösung befindlichen Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür die schon beschriebene Doppelverbindung $(COPtCl)_2(C_5H_5N)_2, 2PtCl_2(C_5H_5N)_2$ bilden.

Jörgensen[1]) hat zwei Verbindungen von der vorgenannten Zusammensetzung beschrieben. Das Platosemidipyridinchlorid

$$Pt<^{(C_5H_5N)_2Cl}_{Cl}$$

und das Platosopyridinchlorid $Pt<^{C_5H_5NCl}_{C_5H_5NCl}$. Keine von diesen krystallisirt nach seiner Beschreibung in grösseren Nadeln, erst unter dem Mikroskop lösen sich die von Jörgensen beschriebenen krystallinischen Verbindungen in eigenthümlich angeordnete Aggregate von Nädelchen aus. Es war auch nach der Bildungsweise nicht ohne Weiteres zu entscheiden, welche von beiden Verbindungen im vorliegenden Falle vorhanden war. Deshalb wurden nach Jörgensen's Angabe jene beiden Isomeren zum Vergleich mit der bei der oben beschriebenen Reaction erhaltenen Verbindung hergestellt. Es ergab sich, besonders als die zu untersuchenden Krystalle durch Lösen in Ammoniak in Platopyridinaminchlorid übergeführt und daraus das entsprechende Platinchlorürsalz dargestellt wurde, dass im Wesentlichen bei der in Frage stehenden Reaction Platosopyridinchlorid, in kleinen Mengen jedoch auch Platosemidipyridinchlorid entstanden war. Hauptsächlich nähmlich wurden die charakteristischen gelbrothen Krystalle der vom Platosopyridinchlorid sich herleitenden Verbindung $Pt<^{C_5H_5N \,.\, NH_3 \,.\, Cl}_{C_5H_5N \,.\, NH_3 \,.\, Cl}$, $PtCl_2$ erhalten, daneben aber erschienen auch die purpurrothen Nadeln des Salzes $Pt<^{(C_5H_5N)_2Cl}_{(NH_3)_2Cl}$, $PtCl_2$, welches aus dem anderen der beiden Isomeren entsteht.

Ebenso wie die Entstehung der eben beschriebenen Nebenproducte stehen auch die Umwandlungen des Dipyridinkohlenoxydplatinchlorürs mit der für dasselbe oben aufgestellten Formel in Einklang. Da in dieser Verbindung ein Reductionsproduct vorlag, erschien es angezeigt, den Versuch zu machen, ob man durch Chloriren wieder zum Ausgangsmaterial zurückgelangen könnte. Wie aber

---

[1]) a. a. O.

auch immer die Chlorirung vorgenommen wurde, stets färbte sich die Flüssigkeit orangeroth, und es krystallisirte das Chloroplatinat des Pyridins, während Platinchlorwasserstoffsäure in der Mutterlauge blieb. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$(COPtCl)_2(C_5H_5N)_2 + 4HCl + 2Cl_2 = PtCl_4(C_5H_5N, HCl)_2 + H_2PtCl_6 + 2CO.$$

Bei dieser wie bei der folgenden Reaction hätte der Verlauf eine Untersuchung der sich entwickelnden Gase zu einer sehr umständlichen gemacht; es wurde daher eine solche unterlassen, da an dem Verlauf der Reaction nach dem anderweitigen Befunde nicht zu zweifeln war.

Das Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür besitzt basische Eigenschaften. In kalter concentrirter Salzsäure löst es sich in einiger Zeit auf; ein Chlorhydrat lässt sich aber aus der Lösung nicht gewinnen, denn schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Siedehitze scheidet sich aus der Lösung Platin ab, und es krystallisirt aus ihr nichts als salzsaures Pyridinkohlenoxydplatinchlorid. Dass dieses, und zwar in reiner Form, in den anschiessenden Krystallen vorlag, wurde durch einige analytische Daten erhärtet:

	Ber. für $COPtCl_2, C_5H_5N, HCl$	Gefunden
Pt	47.60	47.57 pCt.
Cl	26.02	25.58 »

Die von den zuletzt anschiessenden Krystallen abfliessende Mutterlauge enthält reichliche Mengen von salzsaurem Pyridin, welches durch Zusatz von Platinchlorid leicht nachweisbar ist. Die Reaction ist somit im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:

$$\begin{matrix} COPtCl, & C_5H_5N \\ | & \\ COPtCl, & C_5H_5N \end{matrix} + 2HCl = COPtCl_2, C_5H_5N, HCl + C_5H_5N, HCl + Pt + CO.$$

Bei dieser Reaction wäre eigentlich, da dabei aus dem Dipyridinkohlenoxydplatinchlorür die Hälfte des darin vorhandenen Platins und Kohlenoxyds abgespalten wird, Veranlassung zur Entstehung der dem Chloroplatinat des Pyridins entsprechenden Verbindung $COPtCl_2(C_5H_5N, HCl)_2$ gewesen, wenn dieselbe überhaupt existenzfähig wäre. Dass das letztere nicht der Fall ist, dafür könnte als Beweis schon genügen, dass eine solche Verbindung bei der obigen Reaction nicht entstanden ist. Nichts destoweniger wurden noch einige Versuche angestellt, die genannte Verbindung direct zu erhalten. Beim Verdunsten einer salzsauren Lösung von $COPtCl_2$, C_5H_5N, HCl mit einer solchen von überschüssigem salzsaurem Pyridin

vereinigten sich diese Salze nicht mit einander. Ebenso wenig verlief eine Reaction in der gewünschten Richtung, als eine salzsaure Lösung beider Salze einige Zeit gekocht wurde. Es schied sich dabei Platin ab, welches die Wände des Digestionsgefässes mit einem spiegelnden Ueberzuge bedeckte, während die Flüssigkeit sich orangeroth färbte. Aus derselben krystallisiren neben den gelben Prismen des Ausgangsmaterials die rothen Krystalle des Chloroplatinats des Pyridins. Beide Salze lassen sich durch Alkohol, in welchem das erstere leicht, das letztere fast gar nicht löslich ist, von einander trennen. Zum Ueberfluss wurde das Chloroplatinat des Pyridins noch durch eine Platinbestimmung identificirt; dieselbe ergab einen Gehalt von 34.31 pCt. Platin, während die Formel $PtCl_4(C_5H_5N, HCl)_2$ 34.43 pCt. Platin verlangt. Ausser diesen beiden Salzen konnte, nächst dem ausgeschiedenen Platin, ein weiteres Reactionsproduct nicht festgestellt werden; es dürfte somit die Nichtexistenz einer Verbindung $COPtCl_2, (C_5H_5N, HCl)_2$ als sehr wahrscheinlich hingestellt werden können.

Einwirkung von Pyridin auf Kohlenoxydplatinbromid. Pyridinkohlenoxydplatinbromid.

Auf eine bromwasserstoffsaure Lösung von Kohlenoxydplatinbromid wirkt Pyridin ganz ähnlich wie auf die salzsaure Lösung des Kohlenoxydplatinchlorids. Nachdem zuerst die Krystalle des bromwasserstoffsauren Pyridinkohlenoxydplatinbromids aufgetreten sind, verschwinden diese auf weiteren Zusatz von wässeriger Pyridinlösung wieder, und an ihrer Stelle scheidet sich eine Anfangs harzige, sehr rasch erstarrende Substanz ab. Dieselbe wird zur Reinigung in wenig kaltem Benzol oder Essigäther gelöst; aus der von ungelösten Substanzen abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich dann der Körper beim Verdunsten des Lösungsmittels als blättrige, schön gelbe Krystallmasse ab, gelegentlich auch als ein rasch erstarrendes Oel. Nachdem das eben beschriebene Reinigungsverfahren noch ein- oder zweimal wiederholt ist, wird der Körper aus Spiritus umkrystallisirt. Die Analyse der in vacuo über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab, dass, wie zu erwarten war, in dem Körper das Pyridinkohlenoxydplatinbromid, $COPtBr_2, C_5H_5N$, vorlag; es wurden nämlich folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
Pt	42.18	42.05 pCt.
Br	34.65	34.66 »
CO [1]	6.07	6.22 »
N	3.03	3.22 »

[1] Die Bestimmung des Kohlenoxyds geschah nach der früher (a. a. O.) angegebenen Methode.

Das Pyridinkohlenoxydplatinbromid krystallisirt in gelben Nadeln oder Blättern und schmilzt bei 78—79°, besitzt also einen für eine Platinverbindung bemerkenswerth niedrigen Schmelzpunkt. Es löst sich sehr leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, sowie in warmem Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol, in Aether und in Ligroïn. Wasser greift den Körper in der Kälte nur wenig an, zersetzt ihn aber rasch beim Erhitzen.

Die Verbindung besitzt schwach basische Eigenschaften. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure, so krystallisirt doch nur die freie Base aus. Erst auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure erhält man Krystalle, deren Platingehalt dem von der Formel $COPtBr_2 . C_5H_5N, HCl$ verlangten nahe kommt; doch gelang es nicht, eine solche Verbindung von ihren Begleitern zu trennen. Auch hier existirt ein krystallisirtes, sehr zersetzliches Pikrat.

Dipyridinkohlenoxydplatinbromür.

Löst man Pyridinkohlenoxydplatinbromid in einer alkoholischen Pyridinlösung unter Erwärmen auf und fügt, falls die entstandene Lösung noch nicht hellgelb ist, vorsichtig noch etwas Pyridin hinzu, bis dies erreicht ist, so scheidet sich alsbald ein reichlicher, hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus, während gleichzeitig eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure erfolgt, wie sich durch Einleiten des entweichenden Gases in Barytwasser leicht darthun lässt. Man thut auch in diesem Falle gut, in kleinen Portionen zu arbeiten, da sowohl in Bezug auf die Erwärmung der Lösung als auch in Bezug auf den Pyridinzusatz grosse Vorsicht nöthig ist; ein Zuviel nach einer Seite führt leicht eine theilweise Zersetzung des Reactionsproductes herbei. Das letztere besteht wieder aus einem kohlenoxydhaltigen und einem kohlenoxydfreien Theil. Um ersteren abzuscheiden, wird das Reactionsproduct in warmem Chloroform gelöst, beim Verdunsten der Lösung krystallisiren grosse Tafeln und Prismen des Dipyridinkohlenoxydplatinbromürs, $(COPtBr)_2(C_5H_5N)_2$, aus. Dieselben wurden in vacuo getrocknet und gaben bei der Analyse folgende Werthe:

Berechnet			Gefunden				
C_{12}	144	18.85	19.07	—	—	—	pCt.
H_{10}	10	1.31	1.63	—	—	—	»
N_2	28	3.67	—	3.68	—	—	»
O_2	32	4.20	—	—	—	—	»
Br_2	160	20.95	—	—	21.18	—	»
Pt_2	389.6	51.02	—	—	—	50.89	»
	763.6	100.00.					

Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer oder garnicht löslich; nur von Chloroform wird er reichlich gelöst und krystallisirt daraus anscheinend im triklinen System. Eine Messung der Krystalle konnte nicht vorgenommen werden, da sie beim Trocknen blinde Oberflächen bekommen. Wasser zersetzt die Verbindung rasch; ebenso genügt ein Erwärmen auf 60—70°, um einen Zerfall des Körpers herbei zu führen.

Das Dipyridinkohlenoxydplatinbromür löst sich in der Kälte allmählich in concentrirter Bromwasserstoffsäure; bald aber scheiden sich, zumal beim Erwärmen der Lösung, reichliche Mengen von Platin ab, und es krystallisirt aus dem Filtrat das bromwasserstoffsaure Pyridinkohlenoxydplatinbromid in seinen orangerothen Nadeln; eine Platinbestimmung ergab in ihnen einen Gehalt von 35.82 pCt. Pt, während ein solcher von 35.88 pCt. berechnet war. Das Bromür verhält sich also auch nach dieser Richtung dem Chlorür vollkommen analog.

Platodipyridinbromid.

Verdunstet man die bei der schon beschriebenen, zum Dipyridinkohlenoxydplatinbromür führenden Reaction abfallende Mutterlauge, so scheidet sich, zumal bei Sommertemperatur, Platin ab. Eine dem bei den Chlorverbindungen beschriebenen Körper $(CO\,PtCl)_2(C_5H_5N)_2$, $2\,PtCl_2(C_5H_5N)_2$ analog zusammengesetzte Verbindung konnte im vorliegenden Falle nicht aufgefunden werden. Aus der von Platin befreiten, farblosen, pyridinhaltigen Flüssigkeit scheiden sich rhomboëderähnliche, stark glänzende Krystalle, gelegentlich auch grosse, treppenartig angeordnete Tafeln ab. Zum Zweck der Reinigung der Substanz, zumal von eingeschlossener Mutterlauge, löst man sie in warmer, wässeriger Pyridinlösung und verdampft die Lösung in vacuo über Schwefelsäure. Dabei scheiden sich stets kleine Mengen eines unten näher zu beschreibenden, in Wasser unlöslichen Zersetzungsproductes ab, welche durch Schlämmen leicht von den schweren Krystallen getrennt werden können. Der Zusammensetzung nach erwiesen sich die letzteren als Platodipyridinbromid, $PtBr_2(C_5H_5N)_4$, welches, wie das entsprechende Chlorid, 3 Mol. Krystallwasser enthält. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden	
Pt	194.8	26.88	26.86	— pCt.
Br_2	160	22.07	22.09	— »
$(C_5H_5N)_4$	316	43.60	—	— »
$3\,H_2O$	44	7.45	—	7.66 »
	724.8	100.00.		

Der Körper ist vollkommen luftbeständig; über Schwefelsäure verliert er sein Krystallwasser; bei 100° findet bereits eine geringe

Zersetzung statt, welche bei 130—140° rasch verläuft, indem de Körper die Hälfte seines Pyridingehaltes verliert und sich in die gelbe als bald zu beschreibende Verbindung $PtBr_2(C_5H_5N)_2$ verwandelt In Wasser ist Platodipyridinbromid, namentlich in der Wärme, leich löslich, ebenso in Alkohol; Aether fällt die alkoholische Lösung. Au der wässerigen Lösung fällt Platinchlorid einen breiigen Niederschlag und Jodkalium kleine, weisse Täfelchen.

Platosopyridinbromid.

Ueberlässt man die wässerige oder alkoholische Lösung von Platodipyridinbromid sich selbst, so dissociirt sie sich zum Theil unter Abscheidung von $PtBr_2(C_5H_5N)_2$. Kocht man jene Lösungen mit Bromwasserstoffsäure, so wird die Zersetzung eine vollkommene und man erhält einen gelben Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop als aus kleinen, sternförmig angeordneten Nädelchen bestehend erscheint. Dass dem so gewonnenen Körper die bezeichnete Zusammensetzung zukommt, ergab die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

	Berechnet	Gefunden			
Pt	37.98	37.78	37.62	38.25	pCt.
Br	31.20	31.09	—	—	»

Die Verbindung, welche ihrer Bildungsweise nach als

$$\text{Platosopyridinbromid, } Pt{<}^{C_5H_5NBr}_{C_5H_5NBr},$$

anzusprechen ist, löst sich in Wasser auch beim Kochen kaum auf; auch in wässerigem Ammoniak löst sie sich nur sehr langsam. Viel rascher geht die Lösung unter Rückbildung von Platodipyridinbromid vor sich, wenn man den Körper mit wässeriger Pyridinlösung unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Lässt man eine solche pyridinhaltige Lösung, welche von letzterem nicht allzuviel enthält, an der Luft verdunsten, so kann man hübsche Nadeln von der Zusammensetzung $PtBr_2(C_5H_5N)_2$ erhalten. Ein näheres Eingehen auf die Isomerie der hier in Frage kommenden Verbindungen lag nicht im Plane der vorliegenden Arbeit. Will man das Platosopyridinbromid reinigen, so benutzt man seine Löslichkeit in wässeriger Pyridinlösung; man braucht dann nur die erhaltene Lösung mit Bromwasserstoffsäure einzudampfen, um die Substanz im Zustande der Reinheit zu gewinnen. Die Platinbestimmung II ist mit so behandelter Substanz gemacht worden.

Der oben erwähnte, neben Dipyridinkohlenoxydplatinbromür entstehende kohlenoxydfreie Körper, für welchen nach Analogie mit der Chlorverbindung die Zusammensetzung $PtBr_2(C_5H_5N)_2$ zu vermuthen war, wurde nach der eben angegebenen Methode gereinigt; die Platinbestimmung III bestätigte die gehegte Erwartung. Es ist somit, wie

aus allem Vorhergehenden erhellt, beim Kohlenoxydplatinbromid die durch freies Pyridin hervorgerufene Reaction in derselben Weise verlaufen, wie es bei den Chlorverbindungen bereits mitgetheilt wurde, und wie es sich durch die Gleichung wiedergeben lässt:

$$3\,PtCOBr_2, C_5H_5N + 3\,C_5H_5N + H_2O = \begin{matrix} COPtBr, C_5H_5N \\ | \\ COPtBr, C_5H_5N \end{matrix}$$
$$+ PtBr_2(C_5H_5N)_2 + 2\,C_5H_5N, HBr + CO_2.$$

Der grösste Theil von $PtBr_2(C_5H_5N)_2$ geht dabei unter dem Einflusse des überschüssigen Pyridins in Platodipyridinbromid über.

Das Gesammtergebniss der im Vorstehenden beschriebenen Versuche lässt sich dahin aussprechen, dass aus ihnen hervorgeht, dass das Radical $COPt^{II}$, von welchem früher schon gezeigt wurde, dass es sich durchaus wie ein zweiwerthiges Metall verhält, auch im Stande ist, gleich dem Kupfer oder dem Quecksilber schwerlösliche Chlorür- und Bromürverbindungen vom Typus R_2Cl_2 bez. R_2Br_2 zu geben.

Es muss schliesslich noch darauf hingewiesen werden, dass nicht nur das Pyridin im Stande ist, Reactionen in dem oben dargelegten Sinne zu veranlassen, auch andere ähnliche Basen, wie Picolin und Chinolin, verhalten sich dem Pyridin ganz analog, so weit im kleinen Maassstabe angestellte Versuche mehr qualitativer Art dies schliessen lassen. Primäre Basen habe ich nicht mehr in den Bereich dieser Versuche zu ziehen vermocht, da andere Arbeiten, welche meine volle Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, mich nöthigten, die vorliegende Untersuchung abzubrechen. Aus demselben Grunde sind auch die folgenden Versuche unfertig geblieben, über welche ich anhangsweise noch berichten möchte.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Kohlenoxydplatinchlorid.

Im Kohlenoxydplatinchlorid ist die Kohlenoxyd-Gruppe enthalten; es lag nahe, Versuche darüber anzustellen, ob in diesem Falle die Kohlenoxyd-Gruppe die sonst in organischen Verbindungen für sie charakteristischen Reactionen zu geben vermöchte. Es muss gleich vorausgeschickt werden, dass die dahin zielenden Versuche ein durchaus negatives Resultat ergeben haben. Während Kohlenoxydplatinchlorid durch Hydroxylamin rasch reducirt wird, bildet es mit Phenylhydrazin Doppelverbindungen, welche aber in jedem Falle Kohlenoxyd enthalten: eine Condensation derselben zu einem hydrazonartigen Körper, etwa zu $Cl_2PtC = N.NHC_6H_5$ konnte nicht bewerkstelligt werden.

Setzt man zu der salzsauren Lösung von Kohlenoxydplatinchlorid eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, so erfolgt keine Ausscheidung eines Doppelsalzes; beim Eindampfen der Lösung zersetzt

sich dieselbe zum Theil, während Phenylhydrazinchlorhydrat auskrystallisirt. Wendet man aber statt einer salzsauren Lösung von Phenylhydrazin eine solche in verdünnter Essigsäure an, deren Concentration so bemessen ist, dass concentrirte Salzsäure in ihr kein Phenylhydrazinchlorhydrat fällt, so erhält man einen hellbraunen, amorphen Niederschlag, wenn man dafür Sorge getragen hat, einen zu grossen Ueberschuss an Essigsäure im Fällungsmittel zu vermeiden. Den Niederschlag saugt man rasch ab und wäscht ihn mit etwas Wasser. Ist seine Farbe hellbraun, so ist derselbe schon genügend analysenrein. Will man ihn noch besonders reinigen, so löst man ihn in Essigäther, in welchem die Verbindung schon in der Kälte sehr leicht löslich ist. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben dann gelbe Blätter, welche für die Analyse in vacuo getrocknet werden müssen. Dieselbe hat ergeben, dass der Körper Phenylhydrazinkohlenoxydplatinchlorid $COPtCl_2, C_6H_5N_2H_3$ ist; es wurden folgende Werthe erhalten:

	Berechnet		Gefunden			
C_7	84	20.92	21.13	—	—	pCt.
H_8	8	1.99	2.18	—	—	»
N_2	28	6.96	—	—	—	»
O	16	3.98	—	—	—	»
Cl_2	71	17.67	—	17.38	—	»
Pt	194.8	48.48	—	—	48.83	»
	401.8	100.00				

Wasser zersetzt den Körper allmählich, indem es ihn zuerst dunkelbraun und dann schwarz färbt, ebenso verhält sich Alkohol, während Essigsäure gleich schwarzes Platin abscheidet. In Aether löst sich die Verbindung leicht auf; aus diesen Lösungsmitteln scheidet sie sich jedoch amorph wieder ab, während sie aus Esssigäther, wie bereits erwähnt, in hübschen gelben Blättern krystallisirt.

Löst man die Verbindung durch Erwärmen in Salzsäure, so entsteht nicht, wie man erwarten sollte, das Chlorhydrat des Phenylhydrazinkohlenoxydplatinchlorids, sondern es findet eine Spaltung in Kohlenoxydplatinchlorid und Phenylhydrazin statt, welch' letzteres sich in Gestalt seines Chlorhydrats ausscheidet. Wendet man aber, um eine solche Dissociation zu vermeiden, statt der Salzsäure die heisse salzsaure Lösung von Kohlenoxydplatinchlorid als Lösungsmittel für das Phenylhydrazinkohlenoxydplatinchlorid an, so erhält man beim Erkalten der Lösung das salzsaure Phenylhydrazinkohlenoxydplatinchlorid in hübschen orangegelben Nadeln. Dieselben werden für die Analyse aus der salzsauren Lösung von Kohlenoxydplatinchlorid umkrystallisirt und in vacuo getrocknet. Die Analyse

ergab die folgenden mit der Formel $COPtCl_2$, $C_6H_5N_2H_3$, HCl im Einklang stehenden Werthe:

	Berechnet		Gefunden			
C_7	84	19.17 pCt.	18.89	—	—	— pCt.
H_9	9	2.05 »	2.18	—	—	— »
N_2	28	6.39 »	—	6.55	—	— »
O	16	3.66 »	—	—	—	— »
Cl_3	106.5	24.29 »	—	—	24.13	— »
Pt	194.8	44.44 »	—	—	—	44.23 »
	438.3	100.00 pCt.				

Das Salz wird durch Wasser zersetzt; in Alkohol und Essigäther löst es sich leicht auf und krystallisirt daraus in langen Nadeln; in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether ist die Verbindung schwer löslich; beim Erhitzen auf 100° zersetzt sie sich allmählich.

Da es möglich schien, aus dem vorliegenden Salz durch Entziehung der Elemente des Wassers zu einer hydrazonartigen Verbindung zu gelangen, wurde dasselbe zunächst der Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt, wobei jedoch alsbald Zersetzung eintrat. Salzsäure bewirkt sowohl in verdünntem wie in concentrirtem Zustande eine Spaltung des Körpers im Sinne der Gleichung $COPtCl_2, C_6H_5N_2H_3, HCl = COPtCl_2 + C_6H_5N_2H_3, HCl$. Dasselbe findet auch bei Gegenwart von Chlorcalcium oder von geschmolzenem Chlorzink statt und tritt bei gewöhnlichem Druck ebenso ein, wie dann, wenn die Reaction bei 100° im Rohr erfolgt. Es haben somit die bisherigen, freilich nur oberflächlichen Versuche nicht zu der erwarteten Verbindung geführt.

Es dürfte jedoch immerhin bemerkenswerth erscheinen, dass, während ein Chloroplatinat des Phenylhydrazins in Folge von dessen reducirender Wirkung auf Platinchlorid bisher nicht dargestellt werden konnte, eine Doppelverbindung von salzsaurem Phenylhydrazin mit Kohlenoxydplatinchlorid unschwer erhalten werden kann. Der dazu eingeschlagene Weg dürfte auch gelegentlich zu anderen, aus irgend welchen Gründen nicht direct zugänglichen Doppelverbindungen des Kohlenoxydplatinchlorids mit den Chlorhydraten organischer Basen führen.

Charlottenburg, den 15. November 1891.

603. M. Schöpff: Zur Kenntniss der Friedel-Crafts'schen Synthese.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November.)

Die Friedel-Crafts'sche Synthese giebt bekanntlich eine bessere Ausbeute bei der Darstellung der Homologen des Benzols als bei diesem selbst. Das Umgekehrte scheint der Fall zu sein, wenn man diese Synthese auf halogenirte Benzolderivate anwendet. Diese Erfahrung habe ich gelegentlich bei einigen Versuchen gemacht, die in der Absicht angestellt waren, Aufschluss darüber zu erhalten, in welche Stellung zum Halogen die Carbonylgruppe eintritt und in welcher Weise im Kern gleichzeitig enthaltene Methylgruppen ändernd auf die Stellung der eintretenden Carbonylgruppe wirken.

Gautier gewann durch Oxydation seines Methylchlorbenzoyls (Acetylchlorbenzols) mit Kaliumpermanganat *p*-Chlorbenzoësäure[1]). Es war hierdurch bewiesen, dass die Acetylgruppe sich in der *p*-Stellung zum Halogen befand. Das Gleiche war, wie ich mich durch einen Oxydationsversuch überzeigte, bei dem Acetylbrombenzol der Fall, das von Rud. Schweitzer[2]) durch Einwirkung von Brombenzol auf Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten worden war. Den Angaben von Schweitzer für das Acetylbrombenzol möchte ich noch hinzufügen, dass dieser Körper äusserst leicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es empfiehlt sich daher, die Verbindung durch Destillation im Dampfstrom zu reinigen, wodurch eine Behandlung der alkoholischen Lösung mit Thierkohle, wie sie Schweitzer vornimmt, entbehrlich wird. Man erhält den Körper als eine ölige, beim Erkalten zu einer weissen, festen Masse erstarrende Flüssigkeit, theils als weisse, fettglänzende Blättchen, die einen eigenthümlichen minzartigen Geruch besitzen. Diese gaben ohne weitere Reinigung bei der Analyse folgendes Resultat:

	Ber. für $C_6H_4Br.CO.CH_3$	Gefunden
C	48.24	48.27 pCt.
H	3.52	3.65 »

Der Schmelzpunkt liegt, wie auch Schweitzer gefunden hat, bei 51°.

Die Ausbeute an reinem Keton ist eine vorzügliche, 75—80 pCt. der theoretischen. In allen anderen Fällen, in denen Halogenbenzole der gleichen Reaction unterworfen wurden, ist die Ausbeute bedeutend schlechter. Vielfach findet die Reaction nicht bei gewöhnlicher Tem-

[1]) Bull. de la soc. chim. 43, 603,

[2]) Diese Berichte XXIV, 550.

peratur statt und es ist erforderlich, die Einwirkung durch Erhöhung der Temperatur einzuleiten; je höher diese aber gesteigert wird, — bei der Darstellung des Di-*p*-brombenzophenons auf 120° — um so mehr bilden sich harzige Nebenproducte, die die Ausbeute sehr beeinträchtigen.

Das Hydrazon des Acetylbrombenzols bildet sich sehr leicht beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Ketons mit Phenylhydrazin; es krystallisirt in schwach gelb gefärbten Blättchen, die bei 126° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet für $C_6H_4Br.C(CH_3):N_2H.C_6H_5$	Gefunden
N 9.69	9.88 pCt.

Bei längerem Aufbewahren selbst in trockenem Zustande färbt es sich infolge von Zersetzung dunkel und zerfliesst zu einem braunen Syrup. —

Wie die Acetylgruppe, so tritt auch die Benzoylgruppe und somit überhaupt die Carbonylgruppe zunächst in die *p*-Stellung zum Halogen. Das von Kollarits und Merz[1]) erhaltene Chlorbenzophenon erkannten Demuth und Dittrich[2]) als *p*-Chlorbenzophenon, das sie auch in guter Ausbeute aus *p*-Chlorbenzoylchlorid und Benzol erhielten; aus *p*-Brombenzoylchlorid und Benzol entstand *p*-Brombenzophenon, das mit dem von Kollarits und Merz[3]) aus Brombenzol und Benzoësäure erhaltenen identisch war.

Die Ausbeute war bedeutend schlechter, wenn man Säurechlorid und Halogenbenzol der Reaction mit Aluminiumchlorid unterwarf. So gelang es E. Hoffmann[4]) erst nach mehrfachen Versuchen, aus *p*-Brombenzoylchlorid und Brombenzol in befriedigender Weise Di-*p*-brombenzophenon zu erhalten. Da ich diesen Körper für einige in der folgenden Abhandlung beschriebene Versuche verwenden wollte, hatte ich mir gleichfalls diesen Körper hergestellt. Ich habe aber nach dieser Methode neben dem Di-*p*-brombenzophenon in geringer Menge auch *p*-Brombenzophenon erhalten, dessen Bildung von E. Hoffmann nicht erwähnt wird, während er bei der Herstellung der entsprechenden Dijodverbindung die gleichzeitige Bildung der Monojodverbindung hervorhebt. Es ist indessen möglich, dass die Bildung des Monobrombenzophenons neben dem Dibrombenzophenon bei mir infolge der etwas höheren Temperatur beim Versuch, 120—130°, her-

[1]) Diese Berichte VI, 547.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3609.
[3]) Diese Berichte VI, 447.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 264, 162.

vorgerufen ist. E. Hoffmann arbeitete in Schwefelkohlenstofflösung auf dem Wasserbade; in gleicher Weise erhielt auch Dittrich[1]) nur Dichlorbenzophenon. Meine Versuchsbedingungen zur Herstellung des Dibrombenzophenons waren folgende:

22 g *p*-Brombenzoylchlorid wurden in 50 g Benzol gelöst und zu der auf dem Sandbade am Rückflusskühler erwärmten Lösung allmählich 30 g Aluminiumchlorid gesetzt. Nach erfolgtem Eintragen wurde die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit noch mehrere Stunden im Sieden erhalten. Das mit Wasser und Natronlauge behandelte Reactionsproduct, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war, hatte nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 168—169°; der Körper begann aber schon bedeutend tiefer, etwa bei 100°, zu erweichen und liess dadurch die Anwesenheit eines zweiten Körpers vermuthen. Durch Umkrystallisiren war eine Trennung nicht herbeizuführen. Ich unterwarf das Product deshalb der Destillation, die ohne Thermometer ausgeführt werden musste, da der Siedepunkt zu hoch lag. Die Anwendung eines verminderten Druckes ist nicht nöthig, da die Ketone unzersetzt destilliren. Das Destillat wurde in drei Fractionen aufgefangen. Die letzte gab bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 171° und bei der Analyse auf das Dibrombenzophenon stimmende Werthe:

Ber. für $(C_6H_4Br)_2CO$		Gefunden
C	45.88	46.07 pCt.
H	2.35	2.52 »
O	4.71	— »
Br	47.06	46.84 »
	100.00.	

Das Hydrazon des Di-*p*-brombenzophenons ist ein in gelben Blättchen aus Alkohol krystallisirender Körper. Er schmilzt bei 138°.

Berechnet für $(C_6H_4Br)_2C:N_2H.C_6H_5$		Gefunden
N	6.51	6.99 pCt.

Die erste Fraction gab beim Umkrystallisiren noch eine geringe Menge des bei 171° schmelzenden Dibromketons, aus der Mutterlauge aber schied sich beim Eindampfen ein Körper aus, dessen Schmelzpunkt bei 80—85° lag. Nach mehrfachen Umkrystallisiren schmolz er bei 79—80° und gab bei der Analyse einen auf das Brombenzophenon stimmenden Werth:

Ber. für $C_{13}H_9OBr$		Gefunden
Br	30.65	30.69 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **264**, 176.

Die Bildung eines Monobrombenzophenons neben dem Dibrombenzophenon hat nichts Auffallendes, da ja bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid nicht nur synthetische Reactionen, sondern auch Abspaltungen und Uebertragungen stattfinden; durch Steigerung der Temperatur werden diese complicirten Reactionen begünstigt und sind auch in diesem Falle wohl nur darauf zurückzuführen.

Die Homologen der Halogenbenzole gestatten nicht ohne Weiteres die Anwendung der Friedel-Crafts'schen Synthese. Es ist hier die Stellung der Methylgruppe dem Halogen gegenüber ausschlaggebend. Ist die *p*-Stellung des Halogens durch die Methylgruppe ersetzt, so geht die Bildung eines Ketons nicht vor sich. Bei einem Versuch aus *p*-Bromtoluol und Acetylchlorid ein Keton zu gewinnen, wurde fast nur unverändertes Bromtoluol zurückerhalten; auch asymm. Brom-*m*-xylol ($Br : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$) lieferte kein Keton. Die Carbonylgruppe scheint also keine Neigung zu haben, etwa in die *o*-Stellung zum Halogen einzutreten. Daher versuchten auch Gattermann und Römer[1]) vergeblich die Bildung eines Ketons aus *p*-Dibrombenzol, Schweitzer[2]) aus *p*-Dijodbenzol und 1, 4-Dibromnaphtalin.

Ist dagegen die *p*-Stellung zum Halogen unbesetzt, so findet Ketonbildung statt. So erhält man aus *o*-Bromtoluol und Acetylchlorid:

o-Brom-*m*-acetyltoluol, $C_6H_3\underset{2}{Br}(\underset{1}{CH_3})\underset{5}{CO}-CH_3$.

Zu einer Lösung von 24 g *o*-Bromtoluol[3]) und 24 g Acetylchlorid in dem doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff wurden allmählich 30 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid gesetzt; das Reactionsproduct wurde noch einige Stunden erwärmt und mit Wasser zersetzt. Beim Destilliren im Dampfstrom ging ein Oel über, das bei der Rectification keinen constanten Siedepunkt zeigte. Nach dem Abdestilliren des unveränderten *o*-Bromtoluols stieg die Temperatur regelmässig weiter; eine etwas grössere Menge Flüssigkeit ging bei 260—275° über und wurde für sich einer nochmaligen fractionirten Destillation von 3 zu

[1]) Diese Berichte XIV, 688.

[2]) Diese Berichte XXIV, 552.

[3]) Es muss zur Reaction reines *o*-Bromtoluol verwendet werden, das leicht aus *o*-Toluidin hergestellt werden kann. Das von C. A. F. Kahlbaum als *o*-Bromtoluol bezeichnete Präparat enthält noch ca. 25 pCt. der entsprechenden *p*-Verbindung, die durch Ausfrieren selbst bei sehr niedrigen Temperaturen —40 bis —60° nicht getrennt werden können. Bei der Ueberführung des *o*-Toluidins in *o*-Bromtoluol nach der von Gattermann angegebenen Methode wurden ca. 45 pCt. der theoretischen Ausbeute an rohem *o*-Bromtoluol erhalten.

3° unterworfen. Die Hauptmenge sammelte sich bei 269—272° an, die eine auf das Bromacetyltoluol stimmende Brombestimmung lieferte:

	Ber. für C_9H_9OBr	Gefunden
Br	37.56	37.89 pCt.

Das Keton ist ein gelbliches Oel mit schwach grünlicher Fluorescenz; es wird bei —20° noch nicht fest und hat, wie das *p*-Acetylbrombenzol, einen eigenthümlichen minzartigen Geruch.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde eine Säure erhalten, die durch Sublimation bei 205—206° schmelzende Nadeln bildete; eine Brombestimmung gab einen auf eine Bromtoluylsäure stimmenden Werth:

	Ber. für $C_8H_7O_2Br$	Gefunden
Br	37.20	37.17 pCt.

Es war somit *p*-Brom-*m*-toluylsäure entstanden und hierdurch die oben angenommene Constitution für das Keton erwiesen.

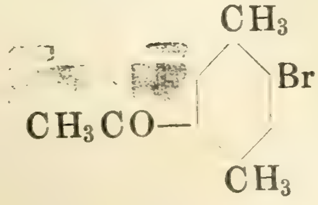
Auch aus Brom-*p*-xylol gelang es, mit Acetylchlorid ein Keton zu erhalten, da die *p*-Stellung zum Halogen unbesetzt ist. Es entstand:

Acetylbrom-*p*-xylol, $C_6H_2\underset{2}{Br}(\underset{1,4}{CH_3})_2-\underset{5}{CO}-CH_3$.

Die Darstellung geschah in der bei dem vorigen Körper angegebenen Weise. Das mit Wasserdämpfen übergetriebene Oel zeigte gleichfalls keinen constanten Siedepunkt. Dieser stieg nach dem Abdestilliren des Brom-*p*-xylols langsam bis 275°. Aus der bei 270 bis 275° siedenden Fraction, die sich in etwas grösserer Menge angesammelt hatte, schieden sich nach längerem Stehen Krystalle aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt bei 39° schmolzen; eine Analyse bestätigte die gewünschte Zusammensetzung:

	Ber. für $C_{10}H_{11}OBr$	Gefunden
Br	35.24	35.16 pCt.

Die Ausbeute an reinem Keton war sehr gering. Seine Constitution dürfte der Formel



entsprechen.

604. M. Schöpff: Ueber den Ersatz des Halogenatoms im Benzolkern. III.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 26. October vom Verfasser.)

In meiner letzten Abhandlung[1]) über diesen Gegenstand hatte ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die Halogennitrobenzoketone bezw. -aldehyde, in denen die Stellung der Substituenten $X:NO_2:CO = 1:2:4$ oder $1:4:2$ ist, gleichfalls das Halogen gegen die Amido-, Alkylamido- oder Hydroxylgruppe austauschen würden. Die Versuche haben die Behauptung in erwünschter Weise bestätigt.

Die erforderlichen Ketone wurden nach der Friedel-Crafts'schen Methode hergestellt.

p-Brom-*m*-nitrobenzophenon,

$$C_6H_3Br \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} C_6H_5.$$

14 g *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid werden in 50—60 g Benzol gelöst und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung allmählich 40 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid gesetzt. Wenn dies geschehen ist und die Salzsäuregasentwicklung nach weiterem ungefähr einstündigem Erwärmen nachgelassen hat, wird das über dem Reactionsproduct befindliche Benzol abgegossen und verdunstet, um das darin noch gelöste Keton gleichfalls zu gewinnen. Die untere, eine zähe Masse bildende Schicht, die die Aluminiumchloriddoppelverbindung des Ketons enthält, wird vorsichtig durch Hineinspritzen von Wasser zersetzt. Der hierdurch erhaltene feste Körper wird nach mehrmaligem Auswaschen zunächst mit salzsäurehaltigem, dann reinem Wasser mit verdünnter Natronlauge einige Zeit gekocht, um geringe Mengen gleichzeitig entstandener Bromnitrobenzoësäure zu entfernen, wieder mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das Keton bildet weisse Blättchen, die bei 112—13° schmelzen. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{13}H_8NO_3Br$		Gefunden
C	50.98	51.32 pCt.
H	2.61	2.96 »
N	4.58	— »
O	15.69	— »
Br	26.14	26.03 »
	100.00.	

[1]) Diese Berichte XXIII, 3440.

Der Körper wird von Benzol, Aceton, Chloroform, Aether sehr leicht aufgenommen, weniger von Ligroïn, in Eisessig ist er leicht löslich.

Durch Einschliessen dieses Ketons mit alkoholischem Ammoniak bei 130° erhält man leicht daraus das

m-Nitro-*p*-amidobenzophenon,

$$C_6H_3(NH_2)\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown CO\diagup\end{matrix}C_6H_5.$$

Es bildet kleine gelb gefärbte Nadeln, die in Alkohol sehr leicht löslich sind, und schmilzt bei 135°. Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_3$		Gefunden
C	64.46	64.33 pCt.
H	4.13	4.26 »

Mit alkoholischem Aethylamin entsteht

m-Nitro-*p*-äthylamidobenzophenon,

$$C_6H_3(NH.C_2H_5)\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown CO\diagup\end{matrix}C_6H_5.$$

Es bildet gelbe bei 99—100° schmelzende Nadeln.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$		Gefunden
N	10.37	10.55 pCt.

Beim Kochen des Bromnitrobenzophenons mit Anilin entsteht das

m-Nitro-*p*-anilidobenzophenon,

$$C_6H_3(NH.C_6H_5)\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown CO\diagup\end{matrix}C_6H_5.$$

Es bildet orange gefärbte verfilzte Nadeln, die bei 157° schmelzen. Die einmal aus Alkohol umkrystallisirte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_{19}H_{14}N_2O_3$		Gefunden
C	71.70	71.99 pCt.
H	4.40	4.64 »
N	8.80	9.16 »
O	15.10	— »
	100.00.	

Di-*p*-brom-*m*-nitrobenzophenon,

$$C_6H_3Br\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown CO\end{matrix}\quad C_6H_4Br,$$

Die Herstellung dieses Ketons geschah in Schwefelkohlenstofflösung; zur Anwendung kamen 26 g *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid,

17 g Brombenzol, 45 g Aluminiumchlorid. Da die Reaction in der Kälte nur träge verlief, wurde das Aluminiumchlorid zu der auf dem Wasserbade erwärmten Flüssigkeit gesetzt und das Erwärmen nach erfolgtem Eintragen des Aluminiumchlorids noch zwei Stunden fortgesetzt. Die Schwefelkohlenstoffschicht wurde abgegossen und die feste, darunter befindliche Masse in der oben angegebenen Weise weiter behandelt. Das aus Alkohol umkrystallisirte Keton bildete Nadeln und schmolz bei 118°. Eine Brombestimmung ergab:

Ber. für $C_{13}H_7NO_3Br_2$		Gefunden
Br	41.56	41.46 pCt.

Es zeigte die gleichen Lösungsverhältnisse wie das vorher erwähnte Bromnitrobenzophenon.

Auch dieses Keton setzte sich leicht mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr bei 130° um unter Bildung von

p-Brom-*m*-nitro-*p*-amidobenzophenon,

$$C_6H_3(NH_2)\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix} C_6H_4Br.$$

Dieser Körper fiel auf Zusatz von Wasser zum Reactionsproduct in gelben Flocken aus und schmolz aus Alkohol umkrystallisirt bei 171°. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{13}H_9N_2O_3Br$		Gefunden
C	48.61	48.53 pCt.
H	2.80	3.30 »
N	8.72	9.35 »

Der entsprechende Anilidokörper bildete gelbe Nadeln, die bei 180° schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgenden Werth:

Ber. für $C_{19}H_{13}N_2O_3$		Gefunden
N	7.05	7.33 pCt.

Es wird also in dem Dibromnitrobenzophenon nur ein Halogenatom durch die Amido- oder Anilidogruppe ersetzt. Dass dies in dem Kern geschieht, der neben dem Halogen auch die Nitrogruppe enthält, ist wohl nicht zweifelhaft. Durch Einführung einer zweiten Nitrogruppe in den Kern, der nur das Halogen enthält, und zwar in die Orthostellung zu diesem, musste ein Keton entstehen, in dem beide Halogenatome durch andere Gruppen vertreten werden konnten. Die Entstehung eines solchen Ketons war durch Nitrirung von Di-*p*-brombenzophenon zu erwarten; es konnte gleichfalls auch durch Nitrirung des vorher beschriebenen Di-*p*-brom-*m*-nitrobenzophenons entstehen. Beide Wege führten zu dem erwünschten Ziel.

Di-*p*-brom-di-*m*-nitrobenzophenon,

$$C_6H_3Br\overset{\diagup NO_2}{\underset{\diagdown CO \diagup}{}}C_6H_3Br.NO_2.$$

Die Nitrirung des Di-*p*-brombenzophenons wurde mit rauchender Salpetersäure von 1.52 specifischem Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt; nach einiger Zeit wurde das Nitrirungsproduct in Wasser gegossen, der ausgeschiedene Körper auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Das Nitroproduct löste sich schwierig in Alkohol, krystallisirte daraus in Nadeln, die bei 152 — 53° schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{13}H_6N_2O_5Br_2$	Gefunden
N	6.51	6.57 pCt.

Auch bei der Nitrirung von Di-*p*-brom-*m*-nitrobenzophenon wurde der gleiche Körper erhalten.

Die Constitution dieses Körpers ist zweifellos die oben angenommene. Durch die Bildung desselben Körpers bei der Nitrirung von Di-*p*-brom-*m*-nitrobenzophenon und Di-*p*-brombenzophenon ist erwiesen, dass wenigstens eine Nitrogruppe sich in Orthostellung zum Halogen befindet. Bei dem vollkommen symmetrischen Bau des Di-*p*-brombenzophenons liegt nun kein Grund zu der Annahme vor, dass der Eintritt der zweiten Nitrogruppe in den andern Kern an einer andern Stelle erfolgt oder überhaupt nicht in diesen, sondern in den Kern tritt, der schon eine Nitrogruppe enthält. Durch die Einwirkung von Anilin auf das Di-*p*-bromdinitrobenzophenon findet die Annahme der obigen Constitution eine weitere Bestätigung, da beide Halogenatome durch die Anilidogruppe ersetzt werden. Es entstand das

Di-*m*-nitro-di-*p*-anilidobenzophenon,

$$C_6H_3(NO_2)\overset{\diagup NH.C_6H_5}{\underset{\diagdown CO \diagup}{}}C_6H_3(NO_2).NH.C_6H_5.$$

Das Verfahren zur Darstellung dieses Körpers war das gleiche wie in früheren, ähnlichen Fällen. Er schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 219°. Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{25}H_{18}N_4O_5$	Gefunden
N	12.34	12.63 pCt.

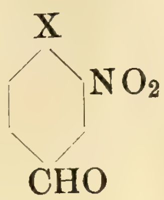
o-Brom-*m*-nitrobenzophenon,

$$C_6H_3.Br\overset{\diagup NO_2}{\underset{\diagdown CO \diagup}{}}C_6H_5.$$

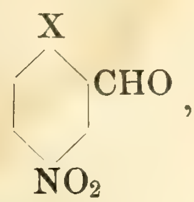
Das aus *o*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid in der früher beim *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid beschriebenen Weise erhaltene Bromnitrobenzo-

phenon, das bei 115° schmolz, verhielt sich genau wie der isomere Körper. Mit Anilin entstand daraus das bei 135° schmelzende, in citronengelben Nadeln krystallisirende *m*-Nitro-*o*-anilidobenzophenon.

Es war vorauszusehen, dass wie die Halogennitrobenzoketone auch die Halogennitrobenzaldehyde der Constitution:



und



die ja auch die Carbonylgruppe enthalten, ein leicht der Umsetzung fähiges Halogenatom enthalten würden, was auch in der That der Fall war. Die darauf bezüglichen Versuche wurden zwar nur bei dem *p*-Brom-*m*-nitrobenzaldehyd ausgeführt, es ist aber kaum zu bezweifeln, dass auch der *o*-Brom-*m*-nitrobenzaldehyd das gleiche Verhalten zeigen wird.

p-Brom-*m*-nitro-benzaldehyd,

$$C_6H_4Br<^{NO_2}_{CHO}.$$

Dieser Körper wurde durch Nitrirung des *p*-Brombenzaldehyds nach der von Friedländer und Henriques[1]) zuerst angegebenen Methode mit Salpeter und concentrirter Schwefelsäure erhalten. 25 g Brombenzaldehyd wurden allmählich unter Umschütteln, so dass nicht zu starke Erwärmung stattfand, in 14 g Salpeter und 100 ccm concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Nach einstündigem Stehen wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen und die Flüssigkeit möglichst bald abgesaugt; der Niederschlag wurde dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen, um die durch Oxydation entstandene Bromnitrobenzoësäure zu entfernen, deren Menge übrigens nur gering war, und schliesslich mit Wasser ausgelaugt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich den Aldehyd in Nadeln, die scharf bei 103° schmolzen und bei einer Stickstoffbestimmung folgenden Werth lieferten:

Ber. für C_7H_5OBr		Gefunden
N	6.09	6.35 pCt.

Das Aldoxim, durch kurzes Erhitzen mit 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und etwas mehr als 2 Molekülen Kalihydrat erhalten, bildete gelbe, leicht in Alkohol, etwas auch in Wasser lösliche Nadeln, die bei 145—146° schmolzen.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2802.

Stickstoffbestimmung:

Ber. für $C_6H_5Br<^{NO_2}_{CH:NOH}$		Gefunden
N	11.43	11.88 pCt.

Durch Einwirkung von alkoholischem Anilin oder Ammoniak entstanden orange bis carminrothe gefärbte Körper, die ich nicht näher untersucht habe; bei ungefähr zehnstündigem Kochen mit wässeriger Sodalösung erfolgte eine glatte Herausnahme des Halogens unter Bildung von

m-Nitro-*p*-oxybenzaldehyd,

$$C_6H_3(OH)<^{NO_2}_{CHO}.$$

Das Kochen des Bromnitrobenzaldehyds geschah am Rückflusskühler, da der Aldehyd sich mit Wasserdämpfen verflüchtigte; er ging schliesslich vollkommen in Lösung, aus welcher durch Neutralisation mit Salzsäure ein schwach bräunlichgelb gefärbter Niederschlag erhalten wurde, der in Alkohol leicht löslich war, aber auch von Wasser ziemlich leicht aufgenommen wurde; es blieb daher beim Ausfällen mit Salzsäure eine beträchtliche Menge in Lösung, die man leicht in Gestalt des schwer löslichen Hydrazons durch Hinzufügen von Phenylhydrazin und kurzes Aufkochen auf dem Wasserbade abscheiden konnte. Es fiel ein dunkel rothbraun gefärbter Niederschlag, der aus Alkohol in dunkelrothen kleinen Nadeln krystallisirte; diese schmolzen bei 175—176°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab einen auf das Nitrooxybenzaldehydphenylhydrazon stimmenden Werth:

Berechnet für $C_6H_3(OH)<^{NO_2}_{CH:N_2H.C_6H_5}$		Gefunden
N	16.34	16.50 pCt.

Der vorher auf Zusatz von Salzsäure erhaltene Niederschlag lieferte nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser gelbbraune Nadeln mit dem Schmelzpunkt 139—140.5°.

Stickstoffbestimmung:

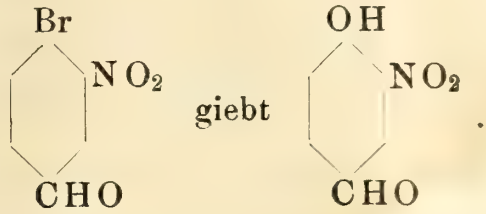
Ber. für $C_7H_5NO_4$		Gefunden
N	8.39	8.10 pCt.

Ein Nitro-*p*-oxybenzaldehyd wurde schon früher von Mazzara[1]) und von Herzfeld[2]) durch Nitriren von *p*-Oxybenzaldehyd erhalten; dieser zeigt den gleichen Schmelzpunkt und stimmt auch in den Löslichkeitsverhältnissen mit dem von mir hergestellten überein. Die

[1]) Jahresbericht für 1877, 617.

[2]) Diese Berichte X, 1269.

Constitution wurde von ihnen nicht ermittelt; in Folge der Bildung desselben Körpers aus *p*-Brom-*m*-nitrobenzaldehyd ist die Constitution unzweifelhaft die oben angenommene:



In ihrem Verhalten schliessen sich den bisher besprochenen Halogennitrobenzolderivaten auch die Halogennitrosulfosäuren der Constitution $X : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$ bez. $1 : 4 : 2$ vollkommen an; wie Hr. Paul Fischer in der folgenden Abhandlung zeigen wird, tauschen nicht blos diese Säuren, sondern auch deren Salze, Amide und Anilide das Halogen mit Leichtigkeit aus.

Nachdem sich ergeben hatte, dass die Gruppen mit negativem Charakter sowohl in *o*- wie in *p*-Stellung zum Halogen bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Nitrogruppe in *p*- bez. *o*-Stellung diesem die Fähigkeit, leicht Umsetzungen einzugehen, ertheilen, schien die Annahme sehr wahrscheinlich, dass gleichzeitig auch zwei jener negativen Gruppen, die gleich oder ungleich sein konnten, in den genannten Stellungen das Halogen in gleicher Weise beeinflussen würden. Zu dem Ende schien mir die Herstellung einer Bromisophtalsäure ($Br : CO : CO = 1 : 2 : 4$) erwünscht. Eine Säure dieser Constitution ist schon früher von Kelbe und Berberich[1]) durch Oxydation von α- und β-Bromcymol mit Salpetersäure erhalten worden. Sie geben aber nur den Schmelzpunkt 283° an. Mir erschien die Herstellung dieser Säure auf folgende Weise geeigneter:

Durch Bromiren von *m*-Xylol erhält man leicht as. Brom-*m*-Xylol ($Br : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$), das bei der Oxydation gemäss der Gleichung:

$$C_6H_3 . Br(CH_3)_2 + 4\,KMnO_4$$
$$= C_6H_3Br(COOK)_2 + 4\,MnO_2 + 2\,KOH + 2\,H_2O$$

as. Bromisophtalsäure geben musste.

Dieser Gleichung entsprechend wurden 55 g Bromxylol mit 190 g Kaliumpermanganat, gelöst in 3 Litern Wasser, in einer kupfernen Birne am Rückflusskühler bis zur Entfärbung gekocht. Nach Entfernung des Mangansuperoxyds wurde das noch heisse Filtrat mit Salzsäure versetzt und dann erkalten gelassen. Die Säure schied sich flockig aus und sank alsbald zu Boden, so dass die darüber stehende wässerige Schicht decantirt und schliesslich abgesaugt werden konnte.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 235, 297.

Fällte man die Säure nicht heiss, so liess sich die Flüssigkeit äusserst schwer absaugen. Die Ausbeute an roher Säure betrug im günstigen Falle ca. 50 pCt.

Die Oxydation fand zwar leicht statt, es entstand aber kein einheitlicher Körper, die Brombestimmungen ergaben stets bedeutend zu niedrige Werthe, die um so niedriger ausfielen, je länger man die Flüssigkeit kochte. Der Grund dafür war bald gefunden. Durch Zersetzung des Kaliumpermanganats wurde die Flüssigkeit alkalisch und es trat beim Kochen, das 10 Stunden lang fortgesetzt werden musste, ehe die Flüssigkeit vollkommen entfärbt war, schon ein Ersatz des Halogens durch die Hydroxylgruppe ein. Wurde die alkalische Flüssigkeit etwa doppelt so lange als zur Entfärbung nothwendig war, im Sieden erhalten, so wurde das gesammte Brom herausgenommen und es entstand Oxyisophtalsäure; an ihrem Schmelzpunkt 305° und ihrer charakteristischen Reaction mit Eisenchlorid, das die wässerige Lösung tief dunkelroth färbte, war sie leicht zu erkennen. Ihre Bildung bei der Oxydation von Bromxylol mit Kaliumpermanganat konnte selbst durch Einleiten von Kohlensäure, um die stark alkalische Reaction abzuschwächen, nicht vollständig verhindert werden, da auch durch kohlensaure Alkalien, allerdings bedeutend langsamer, die Umwandlung der Bromisophtalsäure erfolgte. Die Menge der gebildeten Oxyisophtalsäure betrug, wenn die Dauer der Einwirkung nicht zu sehr ausgedehnt wurde, ca. 2—3 pCt., wie sich aus dem Bromgehalt, der im Durchschnitt bei mehreren Versuchen um ungefähr 2 pCt. zu gering gefunden wurde, berechnen liess.

Versuche, die Oxydation des Brom-*m*-xylols in saurer Lösung zu bewerkstelligen, habe ich bisher aus dem Grunde unterlassen, weil die Oxydation einer in *o*-Stellung befindlichen Methylgruppe mit sauren Oxydationsmitteln sehr schwer und langsam erfolgt, ausserdem Hammerich[1]) bei der Oxydation von Jod-*m*-xylol mit verdünnter Salpetersäure gleichfalls keinen einheitlichen Körper erhalten hat.

Die Trennung der geringen Menge Oxyisophtalsäure von der Bromisophtalsäure ist durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht zu erreichen, es bedarf dazu eines Umweges. Man führt durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Säuregemenges dieses in die entsprechenden Aether über, die leicht von einander zu trennen sind. Der Oxyisophtalsäureäther ist in verdünnter Natronlauge leicht löslich, während der Bromisophtalsäureäther von diesem Agens nicht aufgenommen wird. Auf diese Weise gelangt man zu reinem Bromisophtalsäureäther, aus dem man durch Verseifung mit concentrirter Salzsäure die reine Bromisophtalsäure gewinnt.

[1]) Diese Berichte XXIII, 1636.

as. Bromisophtalsäurediäthyläther, $C_6H_3Br(COOC_2H_5)_2$.

Versetzt man die durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas erhaltene alkoholische Lösung der beiden Säureäther mit Wasser, so fällt ein Oel aus, das im Scheidetrichter von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt wird. Zur Entfernung des Oxyisophtalsäureäthers schüttelt man das Oel mit verdünnter Natronlauge, wäscht es mehrmals mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. In reinem Zustand ist der Aether ein farbloses, angenehm rumartig riechendes Oel, das bei einem Druck von 365°, bei 320—325° siedet. Mit Wasserdämpfen ist er ziemlich schwierig flüchtig.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{12}H_{13}O_4Br$		Gefunden
C	47.84	47.54 pCt.
H	4.32	4.56 »
O	21.26	— »
Br	26.58	26.64 »
	100.00	

as. Bromisophtalsäure, $C_6H_3Br(COOH)_2$.

Durch Verseifung von reinem Bromisophtalsäureäther mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr erhält man die Bromisophtalsäure als eine aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung. Die Säure ist in heissem Wasser etwas löslich, leicht in Alkohol; sie sublimirt unzersetzt und schmilzt bei 283°. Den gleichen Schmelzpunkt geben Kelbe und Berberich an.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_8H_5O_4Br$		Gefunden
C	39.18	38.78 pCt.
H	2.04	2.41 »
O	26.12	— »
Br	32.66	32.31 »
	100.00	

Salze der Bromisophtalsäure.

Das Ammoniumsalz wurde nach mehrwöchentlichem Stehen der wässerigen Lösung über Schwefelsäure im Vacuum in schön ausgebildeten Krystallen erhalten, die der Formel $C_6H_3Br(COONH_4)_2$ entsprechen. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt sich das Salz. Eine Stickstoffbestimmung mit den lufttrockenen Krystallen ausgeführt, ergab:

Ber. für $C_8H_{11}N_2O_4Br$		Gefunden
N	10.04	10.26 pCt.

Hr. Dr. Fock theilt mir über die Krystallbestimmung, welche er in liebenswürdiger Weise ausführte, Folgendes mit:

»Krystallsystem: symmetrisch.

$$a : b : c = 1.5030 : 1 : 0.9753$$

$$\beta = 70^0\ 0'.$$

Beobachtete Formen:

$c = \{001\} 0P$, $m = \{110\} \infty P$, $r = \{\bar{1}01\} + P\infty$ und $t = \{\bar{5}02\} + \frac{5}{2}P\infty$.

Die farblosen, etwas trüben Krystalle sind theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe, theils prismatisch nach der Symmetrieaxe und etwa 3—4 mm gross. Von den Querflächen herrscht die Basis regelmässig vor, während die Hemidomen mehr zurücktreten und unter einander meist von gleicher Grösse sind. Die bisherigen Krystalle sind vielfach von Hohlräumen durchsetzt.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	70⁰ 36′	—
$m : c = (110) : (001)$	78⁰ 36′	—
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	46⁰ 27′	—
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0)$	75⁰ 17′	75⁰ 5′
$t : c = (\bar{5}02) : (001)$	73⁰ 38′	73⁰ 43′
$t : m = (\bar{5}02) : (\bar{1}10)$	ca. 62⁰	62⁰ 14′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar«.

Das Baryumsalz wird auf Zusatz von Chorbaryum zur concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes als weisser Niederschlag erhalten; in heissen und verdünnten Lösung entsteht es nicht sofort, da es ziemlich löslich in Wasser ist. Das auf Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung ausgefällte Salz gab bei der Analyse folgenden Werth:

Ber. für $C_6H_3Br(CO_2)_2Ba$		Gefunden
Ba	36.05	35.91 pCt.

Das Kupfersalz ist ein hellblauer, das Silbersalz ein weisser, schwer löslicher Körper.

Die as. Bromisophtalsäure lässt sich noch auf einem andern Wege gewinnen, den ich gleichfalls eingeschlagen habe, da ich auf diese Weise sofort ein reines Product zu erhalten hoffte. Wenn man in der *p*-Brom-*m*-amidobenzoësäure die Amidogruppe durch die Cyangruppe ersetzt, so erhält man Bromcyanbenzoësäure, die durch Verseifung die gewünschte Bromisophtalsäure geben musste.

Die *p*-Brom-*m*-amidobenzoësäure ist schon früher von Hübner[1]) beschrieben worden. Er erhielt sie durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure, ich fand die Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure geeigneter. Zu der Lösung von 220 g kryst. Zinnchlorür in 550 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 werden in einem geräumigen Kolben 80 g fein gepulverte Bromnitrobenzoësäure in Mengen von 5 g eingetragen. Nach jedesmaligem Zusatz wird kräftig umgeschüttelt, bis die Einwirkung, die sich durch Erwärmung zu erkennen giebt, vorüber ist. Beim Zusatz zu grosser Mengen Bromnitrobenzoësäure kann sich die Erwärmung so steigern, dass die ganze Masse ins Sieden geräth und aus dem Kolben herausgeschleudert wird. Nach Beendigung der Reaction erhitzt man noch 4—6 Stunden auf dem Sandbade. Die grösste Menge der sehr schwer löslichen Bromamidobenzoësäure setzt sich beim Erkalten am Boden ab; auf Zusatz von Wasser fällt noch eine weitere Menge der Säure aus. Sie krystallisirt in Nadeln, die, wie Hübner schon angegeben hat, bei 228° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 51 g, d. h. 73 pCt. der theoretischen.

Die Ueberführung dieser Säure in die Bromcyanbenzoësäure geschah durch Einfliessenlassen von Natriumnitritlösung in die siedende Lösung der Bromamidobenzoësäure bei Gegenwart von Kupfercyanür.

p-Brom-*m*-cyanbenzoësäure,

$$C_6H_3 . Br < \begin{matrix} CN \\ COOH. \end{matrix}$$

15 g Bromamidobenzoësäure wurden durch längeres Kochen in 1 L Wasser, der 15 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 enthielt, gelöst und dazu eine heisse Lösung von 12 g Kupfersulfat, 20 g Cyankalium, 100 g Wasser gesetzt. In die siedende Lösung wurde dann eine Lösung von 5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser einfliessen gelassen. Die Einwirkung gab sich durch sofortige Stickstoffentwicklung zu erkennen. Die sich beim Erkalten ausscheidende Masse wurde mit Alkohol ausgelaugt und die alkoholische Lösung mit Wasser gefällt. Die Säure zeigte trotz weiterer Reinigung immer eine bräunliche Farbe und konnte nicht durch Umkrystallisiren krystallinisch erhalten werden. Rein weiss und in federförmigen Nadeln wurde sie durch Sublimation gewonnen. Diese wurden zu einer Stickstoffbestimmung verwendet und ergaben folgenden Werth:

Ber. für $C_8H_4NO_2Br$		Gefunden
N	6.19	6.21 pCt.

Die Säure ist in heissem Wasser löslich, leicht auch in Alkohol; sie schmilzt bei 186°. Die Salze der Erdalkalien sind ziemlich lös-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 222, 179.

lich, in verdünnter Lösung entsteht daher kein Niederschlag; das Kupfersalz ist eine hellgrüne, das Bleisalz eine gelblich-braune schwierig lösliche Verbindung.

Durch Verseifung der Brom-*m*-cyanbenzoësäure mit Salzsäure entsteht gleichfalls as. Bromisophtalsäure. Da die Ausbeute an Bromcyanbenzoësäure aber nur gering ist, eignet sich diese Methode zur Gewinnung grösserer Mengen nicht.

Die Vermuthung, dass das Halogen der Bromisophtalsäure leicht einer Umsetzung fähig sein würde, bestätigte sich, wie erwähnt, schon bei der Herstellung dieser Säure; es gelang nicht, sie frei von Oxyisophtalsäure zu erhalten. Bei genügend langer Einwirkung von ätzenden und kohlensauren Alkalien entstand letztere ausschliesslich. In gleicher Weise wird mit Ammoniak Amidoisophtalsäure, deren Schmelzpunkt über 290^0 liegt, erhalten.

Etwas hiervon abweichende Resultate erhielt J. Klingel[1]) bei der Einwirkung von Kalihydrat auf eine Jodisophtalsäure der gleichen Constitution, insofern als sich nicht Oxyisophtalsäure, wie zu erwarten gewesen wäre, sondern *p*-Oxybenzoësäure gebildet hatte. Mir scheint dieser Unterschied durch die Versuchsbedingungen hervorgerufen zu sein; da Klingel die Jodisophtalsäure mit einem grossen Ueberschuss sehr concentrirter Kalilauge im Einschlussrohr auf 180^0 erhitzt, ist es sehr wohl möglich, dass die zunächst gebildete Oxyisophtalsäure sofort unter Kohlensäureabspaltung, die bei dieser Säure ziemlich leicht eintritt, in *p*-Oxybenzoësäure umgewandelt worden ist.

Die Sulfogruppe hat den gleichen Einfluss wie die Carboxylgruppe auf das Halogen; as. Brombenzoldisulfosäure ($Br : SO_3H : SO_3H$ = 1 : 2 : 4) verhält sich ganz wie Bromisophtalsäure, besonders leicht reagirt das entsprechende Disulfamid mit alkoholischem Ammoniak. Schon beim Zusammenbringen dieser beiden Körper tritt eine solche Wärmeentwicklung ein, dass der Alkohol zu sieden beginnt. Die Bromsulfobenzoësäuren ($Br : CO : SO_2$ = 1 : 2 : 4 bez. 1 : 4 : 2) enthalten gleichfalls ein leicht ersetzbares Halogenatom. Ueber die betreffenden Versuche berichtet Herr Paul Fischer in der nächsten Abhandlung.

Ich habe dann noch einige andere Körper, die zwei verschiedene negative Gruppen in *o*- und *p*-Stellung neben dem Halogen enthalten, nämlich die *p*-Brom-*m*-cyanbenzoësäure und den *p*-Brom-*m*-sulfobenzaldehyd, auf die Ersetzbarkeit des Halogenatoms hin untersucht. Zwar gelang es mir nicht durch Einschliessen der Bromcyanbenzoësäure mit alkoholischem Ammoniak bei 180^0 während 4 Std. eine Säure zu erhalten, die keine Halogenreaction mit Kupfer mehr zeigte, doch konnte ich auf folgende Weise darthun, dass in der That

[1]) Diese Berichte XVIII, 2702.

Halogen ausgetreten war. Der Alkohol wurde zunächst verdunstet, der Rückstand aufgenommen und Salpetersäure bis zu schwach saurer Reaction zugesetzt. Nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Säure wurde das Filtrat mit einem Ueberschuss von Salpetersäure und etwas Silbernitrat versetzt und erhitzt, wodurch ein Niederschlag von Bromsilber erhalten wurde.

p-Brom-*m*-sulfobenzaldehyd,

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}SO_3H\\CHO\end{matrix}.$$

7 g Brombenzaldehyd wurden in 50 g 18procentiger rauchender Schwefelsäure gelöst, die Temperatur erhöhte sich dabei nur wenig und die Lösung färbte sich roth. Ich erwärmte solange, bis eine Probe in Wasser gegossen sich vollkommen löste; die Temperatur musste kurze Zeit bis 150° gesteigert werden, ehe dieser Punkt erreicht war. Die Säure wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die vom schwefelsauren Baryt getrennte Flüssigkeit eingedampft. Das Baryumsalz des Bromsulfobenzaldehyds krystallisirt aus der genügend eingeengten Flüssigkeit in Nadeln, seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\left(C_6H_3Br<\begin{matrix}CHO\\SO_3\end{matrix}\right)_2Ba + 5H_2O$; das Krystallwasser entweicht erst bei einer Temperatur von 220° vollkommen.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	11.92	12.42 pCt.
für das wasserfreie Salz		
Ba	20.60	20.67 » .

Beim Kochen mit kohlensaurem Natron in wässriger Lösung setzt sich das Baryumsalz nach folgender Gleichung um:

$$\left(C_6H_3Br<\begin{matrix}CHO\\SO_3\end{matrix}\right)_2Ba + 3Na_2CO_3 = 2\,C_6H_3(ONa)<\begin{matrix}CHO\\SO_3Na\end{matrix}$$
$$+ BaCO_3 + 2NaBr + 2\,CO_2,$$

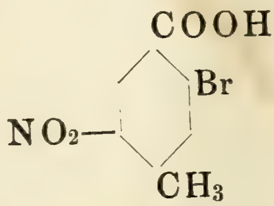
indem das Natriumsalz des *p*-Oxy-*m*-sulfobenzaldehyds entsteht. Auf eine Reindarstellung dieser Verbindung habe ich verzichtet, da es für den vorliegenden Zweck genügte, den Nachweis zu liefern, dass das Halogen herausgenommen worden war. Filtrirt man nämlich vom kohlensauren Baryt ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an, so entsteht auf Zusatz von Silbernitrat ein Niederschlag von Bromsilber.

Aus den in der vorhergehenden und in früheren Veröffentlichungen mitgetheilten Versuchen lässt sich folgende Regel ableiten:

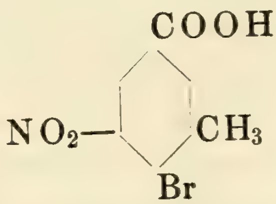
»Das Halogenatom des Benzolkernes ist bei gleichzeitiger Anwesenheit zweier negativer Gruppen in *o*- und *p*-Stellung, die gleich oder ungleich sein können, leicht durch andere zu ersetzen; ist nur eine negative Gruppe vorhanden, so findet keine Umsetzung statt, ausser bei der Nitrogruppe«.

Zweifellos wird ein Austausch auch dann möglich sein, wenn die beiden negativen Gruppen sich in *o*-Stellung zum Halogen befinden, wie dies beim *v*-Joddinitrobenzol ($J:NO_2:NO_2 = 1:2:6$) der Fall ist, das mit alkoholischem Ammoniak *v*-Dinitranilin liefert [1]).

Die Methylgruppe scheint ohne Einfluss auf diese Reactionen zu sein. Fileti und Crosa [2]) erhielten durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf eine Bromnitrotoluylsäure der Constitution:



s. *m*-Nitro-*o*-amidotoluylsäure. Hr. Kossak hat gelegentlich einer Untersuchung über *p*-Brom-*m*-toluylsäure, über die er später berichten wird, gefunden, dass die durch Nitrirung entstehende Säure, die folgende Constitution hat:



gleichfalls das Halogen leicht gegen die Amidogruppe austauscht.

In welcher Weise andere im Kern enthaltene Gruppen, deren Charakter nicht negativer Natur ist, die Ersetzbarkeit des Halogenatoms beeinflussen werden, soll gleichzeitig untersucht werden.

Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf die *o*-Anilido-*m*-sulfobenzoësäure und as. *o*-Anilidoisophtalsäure zu untersuchen.

---

1) Körner, Jahresber. 1875, 345.

2) Diese Berichte XXII, 235c.

605. Paul Fischer: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks und Anilins auf einige negativ substituirte Halogenbenzolsulfosäuren.

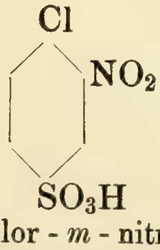
[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November.)

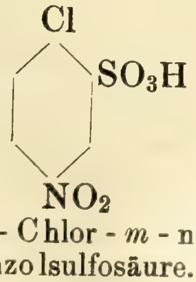
Der folgenden, bereits angekündigten Abhandlung möchte ich zunächst eine Bemerkung vorausschicken, welche meine vorige Veröffentlichung betrifft. Bedauerlicher Weise war es mir entgangen, dass von Ad. Claus und seinen Schülern bereits im Juni dieses Jahres die Frage nach der Constitution der bei der Sulfonirung des *m*-Chlornitrobenzols entstehenden Sulfosäuren, die ich als eine offene bezeichnete, entschieden [1]) und auch die *a*-*o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure nebst einigen Derivaten, welche ich gleichfalls darstellte, schon beschrieben war [2]). Ich darf wohl hinzufügen, dass diese Arbeiten von keinem Einfluss auf dasjenige gewesen sind, was ich in meiner vorigen Veröffentlichung mittheilte. Diese war bereits seit längerer Zeit abgeschlossen, wie auch aus der Reihe von Versuchen, die ich daran anknüpfte und die im Folgenden niedergelegt sind, hervorgehen dürfte. Endlich ist die Darstellung jener Säure und ihrer Derivate keineswegs um ihrer selbst willen geschehen, sondern um ihr Verhalten bei der Einwirkung von Ammoniakbasen zu studiren. —

Da bekanntlich Ammoniakbasen auf Benzolderivate, welche Nitrogruppen in *o*- und *p*-Stellung zugleich zum Halogen enthalten, leicht unter Ersetzung des Halogenatoms durch die basischen Reste einwirken, und von Schöpff [3]) neuerdings nachgewiesen worden ist, dass die gleiche Reaction stattfindet, wenn die eine der beiden Nitrogruppen durch eine andere negative Gruppe, wie Carboxyl, Cyan etc. ersetzt ist, so lag es nahe, die Reaction noch weiter auf ihre Allgemeinheit zu untersuchen und beispielsweise für eine der beiden Nitrogruppen die Sulfogruppe und deren Derivate ($-SO_3H$, $-SO_2Cl$, $-SO_2 . NH_2$, $-SO_2 . NH . C_6H_5$) einzuführen.

In dem hierauf bezüglichen Theil der folgenden Abhandlung wurde die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf folgende Säuren festgestellt:



p-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure.



a-*o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure.

---

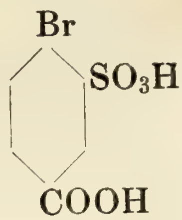
[1]) Claus und Bopp, Ann. Chem. Pharm. **265**, 95.

[2]) Ad. Claus und Chr. Mann, Ann. Chem. Pharm. **265**, 87.

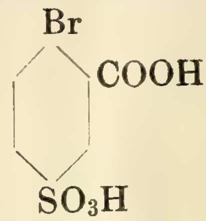
[3]) Diese Berichte XXII, 3281 und XXIII, 3440; man vergleiche auch die vorangehende Abhandlung.

Weiterhin stellte sich die Aufgabe, zu ermitteln, welches Verhalten das Halogen nach Eliminirung **beider** Nitrogruppen und ihrer Ersetzung durch andere negative Gruppen, wie die Carboxyl- oder Sulfogruppe, unter dem Einfluss von Ammoniakbasen zeigt. Es handelte sich also darum festzustellen, ob die Anwesenheit der Nitrogruppe für die Reaction unerlässlich ist oder nicht.

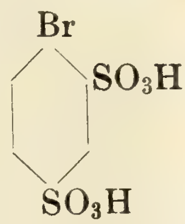
In diesem Theil der Untersuchung wurde die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf folgende Halogenbenzolkörper studirt:



p-Brom-*m*-sulfobenzoësäure.



a-*o*-Brom-*m*-sulfobenzoësäure.



a-Brombenzol-*m*-disulfosäure.

Die Einwirkung des Ammoniaks und Anilins auf die fünf angeführten Säuren unter geeigneten Bedingungen hatte bei allen die glatte Herausnahme des Halogens und seine Ersetzung durch die Amido- bezw. Anilidogruppe unter gleichzeitiger Bildung des halogenwasserstoffsauren Salzes der einwirkenden Basen zur Folge.

I. Einwirkung des Ammoniaks auf *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure und *a*-*o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure.

m-Nitro-*p*-amidobenzolsulfosäure,

$$C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ NO_2 & (2). \\ SO_3H & (4) \end{cases}$$

Diese Säure ist bereits auf verschiedene Weise dargestellt worden. Goslich[1]) hat sie mit Ammoniak aus der *p*-Brom-*m*-nitrobenzolsulfosäure erhalten, Post und Hardtung[2]) durch Sulfurirung von *o*-Nitranilin und zuletzt Nietzki und Benckiser[3]) durch Sulfurirung und darauffolgende Nitrirung von Acetanilid, beziehungsweise durch Nitrirung von Sulfanilsäure.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **180**, 102.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **205**, 96.

[3]) Diese Berichte XVIII, 294.

Es war vorauszusehen, dass das Ammoniak auf die *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure ebenso wirken würde, wie auf den entsprechenden Bromkörper. Die Reaction wurde aber wesentlich zu dem Zwecke ausgeführt, die Constitution der angewandten Chlornitrobenzolsulfosäure, die ich früher[1]) beschrieben habe, sicher festzustellen.

Dieselbe wurde daher mit alkoholischem Ammoniak 2—3 Stunden im Einschlussrohr auf 120—140° erhitzt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}Cl & (1)\\ NO_2 & (2)\\ SO_3H & (4)\end{cases} + 3\,NH_3 = C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ NO_2 & (2)\\ SO_3NH_4 & (4)\end{cases} + NH_4Cl.$$

Nach dem Erkalten besteht der Rohrinhalt aus einer intensiv gelbgefärbten, langnadligen Krystallmasse, die in Wasser sich sehr leicht löst und zur Isolirung des Ammoniumsalzes der *p*-Amido-*m*-nitrobenzolsulfosäure am besten aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird, wobei das Chlorammonium in Lösung bleibt.

Um zur freien Säure zu gelangen, erhitzt man den Rohrinhalt in einer Schale mit Barytlösung bis zur Entfernung des Ammoniaks und Alkohols. Ueberschüssigen Baryt fällt man durch einen Kohlensäurestrom aus. Nach der Trennung vom Baryumcarbonat engt man die Lösung des so erhaltenen *p*-amido-*m*-nitrobenzolsulfosauren Baryums zur Krystallisation ein. Das Baryumsalz fällt in gelben Krystallen aus, die ihrem Wassergehalt nach mit dem bereits anders erhaltenen Baryumsalz übereinstimmen.

Ber. für $C_{12}H_{10}N_4S_2O_{10}Ba + 2\,^1/_2\,H_2O$		Gefunden
H_2O	7.31	7.15 pCt.
Und für das wasserfreie Salz:		
Ba	23.99	23.78 »

Die freie *p*-Amido-*m*-nitrobenzolsulfosäure wurde durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten. Sie fällt aus concentrirter wässriger Lösung anscheinend unkrystallinisch als ein gelb gefärbter Körper aus.

Derselbe wurde im Einschlussrohr mit concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Hierdurch wird nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ NO_2 & (2)\\ SO_3H & (4)\end{cases} + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}NH_2 & (1)\\ NO_2 & (2)\end{matrix} + H_2SO_4,$$

die Abspaltung der Sulfogruppe bewirkt, während zugleich *o*-Nitranilin entsteht. Nach dem Erkalten des Rohres war die Flüssigkeit mit gelben glänzenden Kryställchen erfüllt. Man neutralisirt mit Soda,

[1]) Diese Berichte XXIV, 3186.

wäscht den gelben Körper mit kaltem Wasser und krysallisirt aus Alkohol oder heissem Wasser um. Die so erhaltenen Krystalle zeigen den Schmelzpunkt des *o*-Nitranilins von 71°.

Hieraus geht mit Sicherheit hervor, dass in der obigen Amidonitrobenzolsulfosäure Amido- und Nitrogruppe zu einander in *o*-Stellung stehen, also auch Chlor- und Nitrogruppe in der angewandten Chlornitrobenzolsulfosäure.

p-Amido-*m*-nitrobenzolsulfamid,

$$C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ NO_2 & (2). \\ SO_2 . NH_2 & (4) \end{cases}$$

Die Herausnahme des Chlors aus der *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure unter der Einwirkung des Ammoniaks ist bedingt durch die Anwesenheit der negativen Nitro- und Sulfogruppe. Doch ist diese Reaction nicht an das Vorhandensein der Sulfogruppe als solcher gebunden, geht vielmehr ebenso glatt vor sich, wenn die Sulfogruppe ihren sauren Charakter abgestreift hat. Schon bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure geht der Substitution des Chlors durch die Amidogruppe die Neutralisation der sauren Sulfogruppe durch das Ammoniak voraus, indem sogleich das Ammoniumsalz gebildet wird. Das Hydroxyd der Sulfogruppe kann indessen, unbeschadet der Reactionsfähigkeit des Chlors im Kern durch ein einwerthiges Atom resp. einen solchen Atomcomplex ersetzt sein. So wird bei der Einwirkung einer Ammoniakbase auf das Sulfochlorid, das Sulfamid, das Sulfanilid der Chlornitrobenzolsulfosäure gleichfalls das Chlor vom Benzolkern abgespalten. Aus dieser Thatsache ist demnach zu schliessen, dass hier nicht die negative Natur der Sulfogruppe als solcher wirksam ist, sondern die negative Sulfurylgruppe SO_2, ebenso wie bei den entsprechenden Benzoësäurederivaten die Carbonylgruppe CO [1]) den wirksamen Bestandtheil bildet.

Das früher von mir beschriebene [2]) *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfamid wurde mit alkoholischem Ammoniak 2 Stunden im Einschlussrohr auf 120° erhitzt. Der erkaltete Rohrinhalt stellt eine gelbbraune Flüssigkeit vor, in der sich gelbe Krystalle des Amidoamids ausgeschieden finden. Das Amidoamid fällt auf Wasserzusatz als ein amorpher tiefgelber Niederschlag aus.

Aus Alkohol oder heissem Wasser scheidet sich der Körper in tiefgelben Nadeln oder auch in goldglänzenden Blättchen aus, die sich bei der Kupferprobe als chlorfrei erweisen.

---

[1]) M. Schöpff, diese Berichte XXIII, 3440.

[2]) Diese Berichte, loc. cit.

Der basische Charakter des *p*-Amido-*m*-nitrobenzolsulfamids ist in Folge der anwesenden Nitrogruppe so schwach, dass es sich mit Säuren nicht verbindet.

Der Schmelzpunkt des Körpers wurde zu 206—207° gefunden. Dieser weicht sehr wesentlich ab von dem, welchen Goslich[1]) für denselben Körper angiebt. Sein Amidoamid schmolz bei 155—156°, also 50° niedriger. Es war von ihm, wie aus dem Zusammenhang hervorgeht, vermuthlich aus dem *p*-Amido-*m*-nitrobenzolsulfochlorid dargestellt worden. Nichtsdestoweniger scheint jene Differenz unerklärlich, umsomehr als Goslich eine stimmende Stickstoffanalyse anführt.

Das nach der oben beschriebenen Methode dargestellte Amidoamid wurde gleichfalls der Analyse unterworfen und lieferte stimmende Zahlen.

Ber. für $C_6H_7N_3SO_4$		Gefunden	
C	33.18	33.32	pCt.
H	3.23	3.42	»
N	19.35	19.38	»
S	14.75	15.05	»

Danach muss die Angabe Goslich's auf einem Irrthum beruhen.

a-*m*-Nitro-*o*-amidobenzolsulfosäure,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ SO_3H & (2)\\ NO_2 & (4)\end{cases}.$$

Die Herstellung geschah in derselben Weise wie bei der vorher beschriebenen isomeren Säure. Das zunächst erhaltene gelbe, prächtig krystallisirende Baryumsalz enthält, wie aus der Analyse hervorgeht, 1 Molekül Wasser.

Ber. für $C_{12}H_{10}N_4S_2O_{10}Ba + H_2O$		Gefunden	
H_2O	3.06	2.88	pCt.
Für das wasserfreie Salz:			
Ba	23.99	23.93	»

Die *a*-*m*-Nitro-*o*-amidobenzolsulfosäure, aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure freigesetzt, scheidet sich aus concentrirter wässriger Lösung in gelben Kryställchen aus.

Durch Reduction der Sulfosäure nach der Methode Claisen[2]) liess sich leicht die *p*-Phenylendiaminsulfosäure, $C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ SO_3H & (2)\\ NH_2 & (4)\end{cases}$,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180, 104.

[2]) Diese Berichte XII, 1946 und XIII, 2126.

erhalten, die bereits vor einiger Zeit von Eger[1]) durch Reduction von *a*-Nitro-*m*-amidobenzolsulfosäure und einer Amidoazobenzoldisulfosäure mit Zinnchlorür gewonnen wurde.

a-*m*-Nitro-*o*-amidobenzolsulfamid,

$$C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ SO_2.NH_2 & (2) \\ NO_2 & (4) \end{cases},$$

entsteht mit gleicher Leichtigkeit wie der vorher beschriebene isomere Körper aus dem *a*-*o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfamid mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr. Es krystallisirt aus heissem Wasser in schönen glänzenden Nadeln, die bei 210° schmelzen. Beim vorsichtigen Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung erhält man es in hellgelben Blättchen.

Ber. für $C_6H_7N_3SO_4$		Gefunden
C	33.18	33.23 pCt.
H	3.23	3.19 »
N	19.55	19.45 »
S	14.75	14.54 »
O	29.49	—
	100.00.	

II. Einwirkung des Anilins auf *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure und *a*-*o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure.

a) Auf *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure.

Die Ersetzung des Halogens in den beiden genannten Sulfosäuren durch den Anilinrest geschieht mit derselben Leichtigkeit wie durch die Amidogruppe, doch ist hier für die Reaction eine wesentlich höhere Temperatur erforderlich. Nach Anwendung verschiedener Lösungsmittel für die Sulfosäure und das Anilin, so unter anderen von Glycerin, wurde es vorgezogen, überschüssiges Anilin als Lösungsmittel zu nehmen.

Da die Chlornitrobenzolsulfosäuren starke Säuren sind, so bildet sich beim Zusammenbringen derselben mit Anilin zunächst das Anilinsalz der Sulfosäuren, welches leicht zu isoliren ist.

p-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosaures Anilin,

$$C_6H_3\begin{cases} Cl & (1) \\ NO_2 & (2) \\ SO_3H & (4) \end{cases} . C_6H_5NH_2.$$

Giebt man zu einer mässig concentrirten wässrigen Lösung der Säure tropfenweise nicht überschüssiges Anilin, so geht dasselbe anfangs in Lösung, und schliesslich enstarrt das Gemisch zu einem

[1]) Diese Berichte XXI, 2581 und XXII, 849.

weissen Brei, welcher, aus heissem Wasser krystallisirt, je nach der Concentration der Lösung, das Anilinsalz in glänzenden, farblosen Nadeln oder Blättchen liefert.

Eine Analyse gab folgende Resultate:

Ber. für $C_{12}H_{11}ClSN_2O_5$		Gefunden
C	43.57	43.50 pCt.
H	2.64	2.91 »
S	9.68	9.96 »

Zur Darstellung der

m-Nitro-*p*-anilidobenzolsulfosäure,

o-Nitrodiphenylamin-*p*-sulfosäure, $C_6H_3\begin{cases} NH.C_6H_5 & (1) \\ NO_2 & (2) \\ SO_3H & (4) \end{cases}$,

verfährt man folgendermaassen[1]: 1 Theil fein gepulverte *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure wird in einem Kölbchen mit 3—4 Theilen Anilin übergossen, wobei Wärmeentwicklung eintritt, und am Rückflusskühler zum mässigen Sieden erhitzt. Die Chlornitrobenzolsulfosäure geht alsbald völlig in Lösung. Das Reactionsgemisch wird beim Erhitzen zuerst gelb, dann braun und schliesslich dunkelroth. Zunächst entsteht wiederum das Anilinsalz der Chlornitrosulfosäure. Unter dem Einfluss des Anilins geht dann die Reaction weiter, indem die Herausnahme des Chlors aus dem Benzolkern bewirkt wird und neben salzsaurem Anilin *m*-nitro-*p*-anilidobenzolsulfosaures Anilin entsteht.

Um die Reaction zu vervollständigen, ist ein etwa zweistündiges Erhitzen erforderlich. Das Ende derselben ist auf einfache Weise zu constatiren, da salzsaures Anilin Silberlösung fällt und Chlornitrobenzolsulfosäure nicht. Man übersättigt daher eine Probe des Reactionsgemisches mit Salpetersäure, versetzt mit überschüssigem Silbernitrat, filtrirt vom ausgeschiedenenen Chlorsilber ab und prüft das Filtrat mit der Flammenreaction auf Halogen. Ist Chlor auf diese Weise nicht mehr nachweisbar, so ist die Einwirkung beendigt.

Um das *m*-nitro-*p*-anilidobenzolsulfosaure Anilin,

$$C_6H_3\begin{cases} NH.C_6H_5 & (1) \\ NO_2 & (2), \\ SO_3H.C_6H_5NH_2 & (4) \end{cases}$$

zu isoliren, giesst man das heisse Reactionsproduct in heisses Wasser und treibt das überschüssige Anilin mit Wasserdampf ab. Die rück-

[1]) Die von mir mit der analogen Bromnitrosulfosäure vorgenommene Reaction, die zur gleichen Anilidosulfosäure führt, wurde bereits diese Berichte XXIII, 1840 flüchtig erwähnt.

ständige tiefrothe Lösung scheidet schon in der Wärme das anilidonitrosulfosaure Anilin in prächtigen, gelbbraunen, grossen Nadelbüscheln ab, während das salzsaure Anilin in Lösung bleibt. Durch Umkrystallisiren erhält man den Körper chlorfrei und analysenrein.

Beim Erhitzen des Körpers auf einem Platinspatel schwillt derselbe plötzlich zu einer sehr voluminösen, schwarzen, kohligen Masse auf, die nur langsam verbrennbar ist. Dieser Eigenschaft wegen, welche die meisten der in dieser Abhandlung angeführten Körper als Derivate von aromatischen Sulfosäuren in höherem oder niederem Grade zeigen, gaben Kohlenwasserstoffanalysen mit Kupferoxyd oder Bleichromat völlig ungenügende Resultate. Die Verbrennungen wurden daher sämmtlich im beiderseitig offenen Rohr im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Ber. für $C_{18}H_{17}N_3SO_5$		Gefunden
C	55.81	55.36 pCt.
H	4.39	4.44 »
N	10.86	10.93 »

Das *m*-nitro-*p*-anilidobenzolsulfosaure Anilin löst sich in viel heissem Wasser, ferner in Alkohol, Eisessig, Aceton, nicht in Aether und Benzol.

Um zu der freien *p*-Anilido-*m*-nitrobenzolsulfosäure zu gelangen, ist die Isolirung ihres Anilinsalzes unnöthig. Zu dem Zwecke giesst man das ursprüngliche heisse Reactionsgemisch in kochendes Wasser und versetzt mit der zur Zerlegung der beiden Anilinsalze nothwendigen Menge Barythydrat.

Sämmtliches Anilin wird mit Wasserdampf abdestillirt und etwaiges überschüssiges Barythydrat mit Kohlensäure gefällt. Das gewöhnlich schon beim Zusatz von Barythydrat zum Theil ausfallende Baryumsalz der Anilidonitrosulfosäure wird durch Auflösen in viel kochendem Wasser und Filtriren vom Baryumcarbonat getrennt. Aus dem dunkelroth gefärbten Filtrat fällt es schon in der Hitze in prachtvoll dunkelgoldglänzenden Krystallblättchen aus. Die Trennung vom leicht löslichen Chlorbaryum ist somit gut zu bewerkstelligen. Das Baryumsalz der Sulfosäure hält 1 Molekül Krystallwasser.

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4S_2O_{10}Ba + H_2O$		Gefunden
H_2O	2.43	2.39 pCt.
Für das wasserfreie Salz:		
Ba	18.96	18.72 »

Die freie Sulfosäure wurde durch Zerlegung ihres Baryumsalzes mit Schwefelsäure in tiefrother Lösung erhalten, welche nach starkem Einengen schön orangefarbene Kryställchen der freien Säure ausscheidet. Dieselben sind in Wasser ausserordentlich löslich, leicht löslich in

Alkohol, Eisessig, Aceton, unlöslich in Benzol, fast unlöslich in Aether. Im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzt sich der Körper gegen 200°, ohne sich zu verflüssigen.

Die Alkalisalze wurden durch Fällen des Baryumsalzes mit der berechneten Menge metallischen Kaliums und Natriums zur absolut alkoholischen Lösung der freien Sulfosäure dargestellt. Sie krystallisiren beide mit je 1 Molekül Wasser.

Berechnet für $C_{12}H_9N_2SO_5Na + H_2O$		Gefunden
H_2O	5.39	5.26 pCt.
Für das wasserfreie Salz:		
Na	7.28	7.46 »

Die krystallwasserhaltigen Alkalisalze sind schöne orangegelbe Körper, die beim Erhitzen auf 110° unter Verlust ihres Wassers eine intensiv ziegelrothe Färbung annehmen, desgleichen beim längeren Stehen im Exsiccator, in Berührung mit der Luft ziehen sie wieder begierig Wasser an und verwandeln sich in die orangegelben Körper zurück.

Die Alkalisalze der Sulfosäure sind in Wasser sehr leicht mit dunkelrother Farbe löslich; auf Zusatz von Chlorbaryum, Chlorcalcium oder essigsaurem Blei werden orangegelbe Niederschläge der entsprechenden Metallsalze der Anilidonitrosulfosäure gefällt.

Das Ammoniumsalz gewinnt man leicht durch Versetzen der freien Säure mit concentrirtem Ammoniak und Auskrystallisiren; es schiesst in prachtvoll goldglänzenden Blättchen an, die ½ Molekül Wasser halten.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N_3SO_5 + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
H_2O	2.81	2.77 pCt.
N	13.13	13.29 »

Da, wie schon erwähnt, die Herausnahme des Halogens aus der Chlornitrobenzolsulfosäure nicht an die Gegenwart der Sulfogruppe als solcher geknüpft ist, so reagiren auch ihre Metallsalze mit Anilin. Da diese jedoch in Anilin unlöslich sind, so muss man Glycerin in diesem Falle als gemeinschaftliches Lösungsmittel anwenden.

Das *m*-Nitro-*p*-anilidobenzolsulfochlorid,

$$C_6H_3\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 & (1) \\ NO_2 & (2), \\ SO_2Cl & (4) \end{cases}$$

wurde, wie gewöhnlich, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz erhalten. Das flüssige Reactionsproduct wird in kaltes Wasser gegossen, worin das Sulfochlorid bald krystallinisch erstarrt. Aus Aether umkrystallisirt schiesst der Körper in roth-

braunen Nadeln an, die einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch besiten. Beim Behandeln mit Ammoniumcarbonat in der Wärme gehen sie in das Sulfamid, $C_6H_3\begin{cases} NH . C_6H_5 & (1) \\ NO_2 & (2) \\ SO_2 . NH_2 & (4) \end{cases}$, über, das nach Waschen mit Wasser und Umksystallisiren aus Alkohol in glänzenden, rothen Krystallen vom Schmelzpunkt 162° erhalten wird.

Ber. für $C_{12}H_{11}N_3SO_4$		Gefunden
S	10.92	10.69 pCt.

Das Anilid, $C_6H_3\begin{cases} NH . C_6H_5 & (1) \\ NO_2 & (2), \\ SO_2 . NH . C_6H_5 & (4) \end{cases}$

wird am besten durch Einwirkung von überschüssigem Anilin auf das von mir beschriebene[1]) *p*-Chlor-*m*-nitrobenzosulfochlorid dargestellt. Schon beim Zusammenbringen der beiden Körper beginnt unter Wärmeentwickelung und Braunfärbung die Reaction. Das zuerst gebildete *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfanilid wird unter dem Einfluss des Anilins in das Anilidoanilid umgewandelt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man eine dunkelrothe Lösung, welche bald Krystalle von salzsaurem Anilin ausscheidet. Nach kurzem, vorsichtigem Erhitzen über freiem Feuer nimmt man das Reactionsgemisch in wenig Alkohol auf und giesst in verdünnte Salzsäure, wobei das Anilidoanilid als orangegefärbter Niederschlag ausfällt. Gut mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, stellt der Körper lange, feine, orangegelbe Nädelchen vor, die wollartig zusammenhaften und bei 157° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig mit rothbrauner Farbe.

Ber. für $C_{18}H_{15}N_3SO_4$		Gefunden
C	58.54	58.25 pCt.
H	4.07	4.05 »
N	11.38	11.52 »
S	8.67	9.07 »

p-Anilido-*m*-amidobenzolsulfosäure, *o*-Amidodiphenylamin-*p*-sulfosäure, $C_6H_3\begin{cases} NH . C_6H_5 & (1) \\ NH_2 & (2). \\ SO_3H & (4) \end{cases}$

Zur Darstellung der Amidosäure geht man am besten vom Baryumsalz der Nitrosäure aus und reducirt es nach der Methode von Claisen. Beim starken Eindampfen der vom Baryumsulfat und Eisenoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit fällt das Baryumsalz der *p*-Anilido-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3190.

m-amidobenzolsulfosäure in mikroskopisch kleinen, bräunlichen Nädelchen aus, deren Zusammensetzung der Formel:

$$\left(C_6H_3 \begin{matrix} \diagup NH \,.\, C_6H_5 & (1) \\ -NH_2 & (2) \\ \diagdown SO_3 & (4) \end{matrix} \right)_2 Ba + 2\,H_3O$$

entspricht.

Berechnet für $C_{24}H_{22}N_4S_2O_6Ba + 2\,H_2O$		Gefunden
H_2O	5.15	5.32 pCt.
Für das wasserfreie Salz:		
Ba	20.66	20.49 pCt.

Durch Zerlegen mit Schwefelsäure erhält man aus dem Baryumsalz die freie Amidosäure, die aus concentrirter Lösung als ein undeutlich krystallinischer Niederschlag fällt; derselbe färbt sich an der Luft dunkler.

Da die Sulfosäure sich vom *o*-Phenylendiamin ableitet, so zeigt sie die Reactionen der Orthodiamine. Wenn man zu einer durch starke Verdünnung fast farblos gewordenen Lösungsprobe der Säure einige Tropfen Eisenchlorid fügt, so tritt sofort eine tief violett-rothe Färbung ein.

Das *p*-Anilido-*m*-amidobenzolsulfanilid,

$$C_6H_3 \begin{matrix} \diagup NH \,.\, C_6H_5 & (1) \\ -NH_2 & (2), \\ \diagdown SO_2 \,.\, NH \,.\, C_6H_5 & (4) \end{matrix}$$

wurde durch Reduction des oben dargestellten Nitroanilids gewonnen, indem man letzteres mit alkoholischem Schwefelammonium 3 Stunden im Einschlussrohr auf 120—130° erhitzte. Der Rohrinhalt stellt nach dem Erkalten eine braune Lösung vor, die zuweilen durch Schütteln zu einem Krystallbrei erstarrt.

Man verjagt den Alkohol, zersetzt das Ammoniumsulfid mit Salzsäure und filtrirt nach längerem Kochen den Schwefel ab. Aus dem farblosen Filtrat scheidet sich das Chlorhydrat in schönen, weissen Nadeln ab, die bei 181—182° unter Zersetzung schmelzen. Durch Zerlegung mit Ammoniak erhält man aus dem Chlorhydrat die freie Base, welche, aus Alkohol krystallisirt, farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 157° bildet.

Ber. für $C_{18}H_{17}N_3SO_2$		Gefunden
C	63.72	63.40 pCt.
H	5.01	5.31 »

Eine Spur des Körpers giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine tiefviolette Färbung.

o-Nitrodiphenylamin, $C_6H_4<^{NH.C_6H_5\ (1)}_{NO_2\ (2)}$.

Da das o-Nitrodiphenylamin, welches vor einiger Zeit von M. Schöpff[1]) durch die Einwirkung von Anilin auf o-Bromnitrobenzol erhalten wurde, nur in mässiger Ausbeute auf diesem Wege zu gewinnen ist, versuchte ich diesen Körper durch Abspaltung der Sulfogruppe aus der m-Nitro-p-anilidobenzosulfosäure darzustellen. Diese Säure wurde mit dem zehnfachen Gewicht concentrirter Salzsäure drei Stunden im Einschlussrohr auf 130—140° erhitzt. Nach der Operation hat die vorher dunkelrothe Lösung einer schwärzlichen Flüssigkeit Platz gemacht. In derselben ist ein fester Körper suspendirt, der aus geschmolzen gewesenem, durch Schmieren und Farbstoff etwas verunreinigtem o-Nitrodiphenylamin bestand.

Die nach der Gleichung

$$C_6H_3\begin{cases} NH.C_6H_5 & (1) \\ NO_2 & (2) \\ SO_3H & (4) \end{cases} + H_2O = C_6H_4<^{NH.C_6H_5\ (1)}_{NO_2\ (2)} + H_2SO_4$$

gebildete Schwefelsäure wurde mit Chlorbaryum nachgewiesen.

Das Reactionsproduct wird entweder direct filtrirt und umkrystallisirt oder mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und nach Kochen mit Thierkohle krystallisirt. Man erhält so schön glänzende, orangerothe, rhombische Krystalle, welche den Habitus des o-Nitrodiphenylamins besitzen und auch dessen Schmelzpunkt von 75° aufwiesen.

Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_2$		Gefunden
N	13.08	13.22 pCt.

Die Ausbeute betrug 60—70 pCt.

o-Nitrodiphenylnitrosamin.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ NO_2.C_6H_4 \end{matrix}>N.NO.$$

Da das o-Nitrodiphenylamin ein secundäres Amin ist, so wurde versucht das Nitrosamin darzustellen. Die Gewinnung desselben nach der Methode von Witt[2]) durch Eintragen des Chlorhydrats der Base in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Kaliumnitrit scheiterte an dem Umstande, dass das o-Nitrodiphenylamin keine Salze bildet. Beim Leiten eines Stromes von trocknem Salzsäuregas durch eine concentrirte benzolische Lösung des Körpers fällt keine Spur eines salzsauren Salzes. Die ohnehin schwach basische Natur des Diphenylamins wird also durch den Eintritt der sauren Nitrogruppe noch mehr abgeschwächt.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 903 und XXIII, 1839.

[2]) Witt, diese Berichte VIII, 857.

Die Darstellung des Nitrosamins gelingt indessen leicht, wenn man zu einer Eisessiglösung von *o*-Nitrodiphenylamin die berechnete Menge Kaliumnitrit in concentrirter wässeriger Lösung fügt.

Die vorher dunkelrothe Eisessiglösung entfärbt sich und das Nitrosamin beginnt sich in fast farblosen krystallinischen Körnchen abzusetzen. Den gelösten Rest des Nitrosamins fällt man durch Wasserzusatz aus, saugt das Krystallpulver ab und krystallisirt aus Alkohol um. Man erhält so das Nitrosamin in rhombischen, schwach gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 99—100°.

Ber. für $C_{12}H_9N_3C_3$		Gefunden
N	17.28	17.15 pCt.

Die Liebermann'sche Reaction auf Nitrosamine mittelst Phenol und Schwefelsäure zeigt der Körper nicht. Statt der bekannten tief blauen erhält man eine tief violette Färbung.

Ein Versuch, aus dem Nitrosamin einen *p*-Nitrosokörper herzustellen gemäss der von O. Fischer und E. Hepp[1]) aufgefundenen Reaction, führte nicht zu dem gewünschten Resultat. Das Nitrosamin wurde in Aether gelöst und mit absolut alkoholischer Salzsäure versetzt. Die schwach bräunliche Lösung schlug sofort in eine tiefrothe mit grünlichem Reflex um. Beim Verdunstenlassen derselben schieden sich orangerothe Krystalle in Form rhombischer Blättchen aus, die sich als *o*-Nitrodiphenylamin erwiesen. Das *o*-Nitrodiphenylnitrosamin folgt hierin den übrigen Nitrosaminen von sehr schwach basischem Charakter, welche sämmtlich eine grosse Zersetzlichkeit zeigen.

b) Einwirkung von Anilin auf *a*-*o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure.

Bei der Einwirkung von Anilin auf eine wässrige Lösung der Sulfosäure erhält man das

a-*o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosaure Anilin,

$$C_6H_3 \begin{cases} Cl & (1) \\ SO_3H & (2) \\ NO_2 & (4) \end{cases} . \; C_6H_5NH_2 ,$$

als weissen Krystallbrei und nach dem Umkrystallisiren in langen, glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen im Glasröhrchen sich, ohne zu schmelzen, über 200° zersetzen.

Ber. für $C_{12}H_{11}ClSN_2O_5$		Gefunden
Cl	10.74	10.55 pCt.
S	9.68	9.96 »

[1]) Diese Berichte XIX, 2991.

Zur Darstellung der

a-*m*-Nitro-*o*-anilidobenzolsulfosäure, *p*-Nitrodiphenylamin-*o*-sulfosäure,

$$C_6H_3\begin{cases} NH \,.\, C_6H_5 & (1) \\ SO_3H & (2) \\ NO_2 & (4) \end{cases}$$

verfährt man wie oben bei der *p*-Anilido-*m*-nitrobenzolsulfosäure. Man wendet wiederum Anilin als Agens und Lösungsmittel zugleich an, muss jedoch wegen geringerer Löslichkeit der Sulfosäure in demselben auf 1 Theil der Säure 4—5 Theile Anilin nehmen. Wenn man das Reactionspruduct in Wasser giesst und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abtreibt, so krystallisirt aus der braunrothen Lösung das

a-*o*-anilido-*m*-nitrobenzolsulfosaure Anilin,

$$C_6H_3\begin{cases} NH \,.\, C_6H_5 & (1) \\ SO_3H \,.\, C_6H_5 \,.\, NH_2 & (2) \\ NO_2 & (4) \end{cases}$$

in grossen gelbbraunen Nadelbüscheln, die durch Umkrystallisiren halogenfrei und namentlich aus nicht zu concentrirter Lösung in prachtvollen, centimeterlangen, braunen Nadeln mit schön violettem Glanze zu erhalten sind. Der Körper ist in Wasser, Alkohol und Aceton löslich, nicht in Aether und Benzol. Seine Lösung zeigt im Vergleich zu dem Isomeren einen helleren Ton.

Ber. für $C_{18}H_{17}N_3SO_5$		Gefunden
C	55.81	55.63 pCt.
H	4.39	4.50 »
S	8.27	8.46 »

Das Anilinsalz zerlegt man mit Barythydrat, destillirt das Anilin mit Wasserdampf ab und entfernt überschüssigen Baryt mit Kohlensäure. Aus der erhaltenen tief rothbraunen Flüssigkeit krystallisirt das

a-*o*-anilido-*m*-nitrobenzolsulfosaure Baryum,

$$\left(C_6H_3\begin{cases} NH \,.\, C_6H_5 & (1 \\ SO_3 & (2 \\ NO_2 & (4 \end{cases}\right)_2 Ba + 5H_2O$$

in langen, büschelig vereinigten, glänzenden, orangegelben Nadeln, die in kochendem Wasser völlig löslich sind.

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4S_2O_{10}Ba + 5H_2O$		Gefunden
H_2O	11.07	11.04 pCt.
Für das wasserfreie Salz:		
Ba	18.95	18.80 pCt.

Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure erhaltene *m*-Nitro-*o*-anilidobenzolsulfosäure ist in Wasser ausserordentlich löslich, ebenso in Alkohol; löst man sie in heisser, concentrirter Salzsäure, so fällt

sie beim Erkalten in kleinen, glänzenden, olivgrünen Blättchen aus. Das aus dem Baryumsalz mit Kaliumsulfat erhaltene Kaliumsalz bildet prächtige, orangefarbene, wasserfreie Nadeln.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz wurde das

a-o-Anilido-*m*-nitrobenzolsulfochlorid,

$$C_6H_3\begin{cases} NH.C_6H_5 & (1) \\ SO_2Cl & (2) \\ NO_2 & (4) \end{cases}$$

dargestellt. Die Reaction tritt bald ein; man erhält ein rothes Oel, welches in Wasser gegossen zu Boden sinkt und einer niedrigen Temperatur ausgesetzt krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Aether gewinnt man das Sulfochlorid in grünlichgelben Nadeln von eigenthümlichem Geruch und dem Schmelzpunkt 102—104°. Sie lösen sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform. Durch Erwärmen mit Ammoniumcarbonat wurde das Chlorid wie üblich in das Sulfamid übergeführt. Es krystallisirt aus Alkohol in rothgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 173° und ist in Wasser fast unlöslich.

Das

a-o-Anilido-*m*-nitrobenzolsulfanilid,

$$C_6H_3\begin{cases} NH.C_6H_5 & (1) \\ SO_2.NH.C_6H_5 & (2) \\ NO_2 & (4) \end{cases}$$

entsteht direct aus dem *a-o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfochlorid durch die Einwirkung von Anilin.

Man übergiesst zu dem Zwecke das feingepulverte Sulfochlorid mit überschüssigem Anilin und erhitzt einige Zeit vorsichtig über freiem Feuer. Man erhält schliesslich eine dunkelrothe Lösung, welche man in wenig Alkohol aufnimmt und in salzsäurehaltiges Wasser giesst. Die Aufnahme in Alkohol empfiehlt sich als zweckmässig, um das Ausfallen des Anilids in Gestalt eines klumpig zusammengeballten Niederschlages zu verhindern, da letzterer leicht mechanisch Anilin einschliesst und in diesem Falle bei nachfolgender Krystallisation ein lästiges Verschmieren eintritt. Beim Eingiessen der alkoholischen Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet sibh das Anilid als ein hell orangefarbener Niederschlag ab, der durch Waschen halogenfrei zu bekommen ist. In Alkohol löst er sich mit braunrother Farbe und krystallisirt daraus in glänzenden, grünlichgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 164°. Die Ausbeute ist quantitativ.

Ber. für $C_{18}H_{15}N_3SO_4$		Gefunden
C	58.54	58.31 pCt.
H	4.07	4.10 »
N	11.38	11.53 »

a-o-Anilido-*m*-amidobenzolsulfosäure, *p*-Amido-diphenylamin-*o*-sulfosäure,

$$C_6H_3\begin{cases}NH.C_6H_5 & (1)\\ SO_3H & (2)\\ NH_2 & (4)\end{cases}.$$

Nach der Methode von Claisen wurde das *a-o*-anilido-*m*-nitrobenzolsulfosaure Baryum mit Eisenoxydulhydrat reducirt. Man erhält dabei das Baryumsalz der Amidosäure in braungelber Lösung, welche beim Eindampfen an der Luft durch Oxydation erheblich dunkler gefärbt wird. Aus der concentrirten Lösung fällt das Salz in silbergrauen, glänzenden Blättchen aus, deren Zusammensetzung der Formel:

$$\left(C_6H_3\begin{cases}NH.C_6H_5 & (1)\\ SO_3 & (2)\\ NH_2 & (4)\end{cases}\right)_2 Ba + H_2O$$

entspricht.

Berechnet für $C_{24}H_{22}N_4S_2O_6Ba + H_2O$		Gefunden
H_2O	2.64	2.94 pCt.
Für das wasserfreie Salz:		
Ba	20.66	20.35 pCt.

Der Körper liefert leicht intensiv gefärbte Oxydationsproducte, die noch nicht näher untersucht wurden. Wenn man zu einer durch sehr starke Verdünnung fast farblos gewordenen Probe einige Tropfen Eisenchlorid fügt, so entsteht sofort eine prächtige, rothe Färbung, die bald in Violett übergeht, unter Ausscheidung eines dunkelgefärbten Niederschlages. Versetzt man eine Lösungsprobe des Baryumsalzes mit Chlorkalklösung und Salzsäure, so entsteht sogleich eine schön blaue Färbung, die allmählich durch Grün in Violett übergeht. Oxydirt man eine concentrirtere Lösung, so erhält man gleich einen dunkelviolett gefärbten Niederschlag. Da die vorliegende Amidodiphenylaminsulfosäure vom *p*-Phenylendiamin sich ableitet, so lässt sich annehmen, dass hier die Oxydation ähnlich verläuft, wie bei dem Stammkörper.

Die freie *a-o*-Anilido-*m*-amidobenzolsulfosäure entsteht beim Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure. Sie krystallisirt in feinen, dunkelgefärbten Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen; ihre Lösung färbt sich an der Luft bald schwärzlich.

Das

a-o-Anilido-*m*-amidobenzolsulfanilid,

$$C_6H_3\begin{cases}NH.C_6H_5 & (1)\\ SO_2.NH.C_6H_5 & (2)\\ NH_2 & (4)\end{cases}$$

erhält man am einfachsten durch Reduction des entsprechenden Nitroanilids mittelst alkoholischen Ammoniumsulfids beim Erhitzen im Ein-

schlussrohr auf 120—30°. Nach dem Zusatz von Salzsäure, zur Abscheidung des Schwefels, scheiden sich aus dem Filtrate schöne, weisse Nadeln von

a-*o*-Anilido-*m*-amidobenzolsulfanilidchlorhydrat

ab, das in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung giebt. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt es, sich gegen 200° zu schwärzen und schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Durch Ammoniak erhält man aus dem Chlorhydrat die freie Base in amorphen Flocken, die filtrirt und aus Alkohol, worin sie leicht löslich sind, krystallisirt glänzende Blättchen liefern, die einen Schmelzpunkt von 171° zeigen. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt mit Spuren des Amidokörpers eine violette Färbung.

Ber. für $C_{18}H_{17}N_3SO_2$		Gefunden
N	12.39	12.61 pCt.

III. Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf *p*-Brom-*m*-sulfobenzoësäure und *a*-*o*-Brom-*m*-sulfobenzoësäure.

Die *p*-Brom-*m*-sulfobenzoësäure wurde nach den Angaben von Böttinger[1]) durch Sulfurirung von *p*-Brombenzoësäure dargestellt. Sie verhält sich in Bezug auf ihre Löslichkeit ähnlich wie die *a*-*o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure ($Cl : SO_3H : NO_2 = 1 : 2 : 4$); in ganz concentrirter, wie in verdünnterer Schwefelsäure sind beide sehr löslich, während sie aus mässig verdünnter auskrystallisiren.

p-Amido-*m*-sulfobenzoësäure,

$$C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ SO_3H & (2) \\ CO_2H & (4) \end{cases}.$$

Nach mehrstündigem Erhitzen der *p*-Brom-*m*-sulfobenzoësäure im Einschlussrohr mit alkoholischem Ammoniak auf 120° war eine Herausnahme des Halogens aus dem Benzolkern durch Silbernitrat nicht nachweisbar. Bei dreistündigem Erhitzen auf 160—180° indessen erfolgte eine glatte Umsetzung, indem das Brom des zunächst gebildeten neutralen Ammoniumsalzes durch die Amidogruppe verdrängt wird:

$$C_6H_3\begin{cases} Br & (1) \\ SO_3H & (2) \\ CO_2H & (4) \end{cases} + 4NH_3 = C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ SO_3NH_4 & (2) \\ CO_2NH_4 & (4) \end{cases} + NH_4Br.$$

Die hier in Anwendung zu bringende höhere Temperatur deutet auf eine grössere Reactionsfähigkeit der entsprechenden Nitroverbin-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 191, 13.

dung hin. Jedenfalls ist dieselbe auf den Umstand zurückzuführen, dass die Nitrogruppe eine stärker negative Natur besitzt als die Carboxylgruppe.

Um zur freien Amidosäure zu gelangen, zerlegt man wie früher die beiden Ammoniumsalze mit Barythydrat. Man erhält so das neutrale Baryumsalz der *p*-Amido-*m*-sulfobenzoësäure,

$$C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ SO_3 & (2) \\ CO_2 & (4) \end{cases}\!\!>Ba + 2H_2O,$$

in grossen, schön ausgebildeten, durchsichtigen, farblosen Krystallen.

Berechnet für $C_7H_5NSO_5Ba + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	9.28	9.56 pCt.
N	3.61	3.81 »

Für das wasserfreie Salz:

Ba	38.92	38.68 pCt.

Das Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei in durchsichtigen Nadeln. Durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure gewinnt man die freie Säure. Sie krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in feinen Nädelchen.

Die Einwirkung des Anilins auf die *p*-Brom-*m*-sulfobenzoësäure verläuft wiederum in zwei Phasen. Beim Zusammenbringen beider bildet sich zunächst das

p-Brom-*m*-sulfobenzoësaure Anilin,

$$C_6H_3\begin{cases} Br & (1) \\ SO_3H & (2) \\ CO_2H & (4) \end{cases} . C_6H_5NH_2,$$

das aus wässeriger Lösung in langen, glänzendweissen Nadeln krystallisirt. In Alkohol sind sie mässig löslich, leichter in Glycerin beim Erhitzen. Im Schmelzröhrchen zersetzen sie sich über 200°, ohne zu schmelzen.

Ber. für $C_{13}H_{12}NBrSO_5$		Gefunden
C	41.71	41.68 pCt.
H	3.21	3.30 »

Da das Anilinsalz in Anilin fast unlöslich ist, so muss man, um eine weitere Einwirkung des Anilins herbeizuführen, mit viel alkoholischem Anilin im Einschlussrohr behandeln oder Glycerin als gemeinschaftliches Lösungsmittel anwenden. Im letzteren Falle erhitzt man etwa 2—3 Stunden am Rückflusskühler zum mässigen Sieden, wobei man eine etwas bräunlich gefärbte Lösung erhält.

Giesst man das Reactionsproduct in nicht zu viel verdünnte Salzsäure, so scheidet sich das anilidosulfobenzoësaure Anilin in bräunlichen, grossen Krystalldrusen aus, die durch Umkrystallisiren halogenfrei zu bekommen sind.

Ber. für $C_{19}H_{18}N_2SO_5$		Gefunden
N	7.25	7.50 pCt.

Um zur freien Säure zu gelangen, versetzt man das obige Reactionsgemisch mit Baryt, destillirt das Anilin mit Wasserdampf ab und trennt das Baryumsalz der Anilidosulfobenzoësäure vom leicht löslichen Brombaryum durch fractionirte Krystallisation. Das erstere entspricht der Formel

$$C_6H_3 \begin{cases} NH \, . \, C_6H_5 \\ SO_3 \\ CO_2 \end{cases} \!\!> Ba + 3^1/_2 \, H_2O.$$

Berechnet für $C_{13}H_9NSO_5Ba + 3^1/_2H_2O$		Gefunden
H_2O	12.83	12.61 pCt.
Für das wasserfreie Salz:		
Ba	32.01	31.91 »

Durch Zerlegung mit Schwefelsäure erhält man aus dem Baryumsalz die *p*-Anilido-*m*-sulfobenzoësäure in feinen, schwach gefärbten, glänzenden Krystallblättchen.

a-*o*-Brom-*m*-sulfobenzoësäure,

$$C_6H_3 \begin{cases} Br & (1) \\ COOH & (2). \\ SO_3H & (4) \end{cases}$$

Die analogen Verbindungen, welche sich von der isomeren *a*-*o*-Brom-*m*-sulfobenzoësure ableiten, entstehen nach denselben Methoden. Die hierzu erforderliche *a*-*o*-Brom-*m*-sulfobenzoësäure ist schon bekannt. Retschy[1]) hat sie durch Oxydation der entsprechenden Methylverbindung, der *a*-*o*-Bromtoluol-*m*-sulfosäure, dargestellt, und zwar durch zwölftägiges Kochen mit Chromsäurelösung, wobei indessen immer noch ein Gemisch des neugebildeten und des Ausgangskörpers erhalten wird.

Es wurde daher versucht, an die Stelle dieser umständlichen Methode eine bequemere zu setzen. Den vorliegenden Analogien gemäss musste eine Sulfurirung der *o*-Brombenzoësäure zu der gewünschten Sulfosäure führen.

1 Theil *o*-Brombenzoësäure, durch Oxydation von reinem *o*-Bromtoluol hergestellt, wurde zu einem Gemisch von 3 Theilen krystallisirter Pyroschwefelsäure und 3 Theilen gewöhnlicher concentrirter

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 169, 45.

Schwefelsäure gesetzt. Die Brombenzoësäure geht rasch und unter Wärmeentwickelung in Auflösung; zur Beendigung der Einwirkung ist ein etwa vierstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade erforderlich. Man giesst alsdann das dunkelgefärbte Reactionsgemisch in kaltes Wasser, neutralisirt mit Baryt, zieht das in Lösung befindliche Baryumsalz mit heissem Wasser aus und dampft zur Krystallisation ein. Man erhält so das

neutrale Baryumsalz der *a-o*-Brom-*m*-sulfobenzoësäure,

$$C'_6H_3\begin{cases}Br & (1)\\ CO_2 & (2)\\ SO_3 & (4)\end{cases}\! \qquad\qquad\qquad > Ba + 2\,H_2O,$$

in glänzend weissen Blättchen, die, ebenso wie das von Retschy dargestellte Baryumsalz, 2 Moleküle Krystallwasser halten.

Berechnet für $C_7H_3BrSO_5Ba + 2\,H_2O$		Gefunden
H_2O	7.96	8.21 pCt.
Für das wasserfreie Salz:		
Ba	32.93	32.79 »

Die freie Säure, aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure erhalten, krystallisirt in weissen Nädelchen, die in Wasser sehr löslich sind.

Eine Quantität der freien Säure wurde mit alkoholischem Ammoniak 3 Stunden auf 160—180° erhitzt. Die Reaction verläuft glatt, indem das neutrale Ammoniumsalz der *a-o*-Amido-*m*-sulfobenzoësäure und Bromammonium gebildet werden. Man zerlegt mit Baryt und stellt stellt wie oben das Baryumsalz der *a-o*-Amido-*m*-sulfobenzoësäure dar, dessen Zusammensetzung der Formel $C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ CO_2 & (2)\\ SO_3 & (4)\end{cases} > Ba + 2^1/_2\,H_2O$ entspricht. Es krystallisirt aus wässeriger Lösung in durchsichtigen Krystallen.

Berechnet für $C_7H_5NSO_5Ba + 2^1/_2\,H_2O$		Gefunden
H_2O	11.33	11.43 pCt.
Für das wasserfreie Salz:		
Ba	38.92	38.65 »

Die aus dem Baryumsalz erhaltene *a-o*-Amido-*m*-sulfobenzoësäure scheidet sich aus concentrirter wässriger Lösung krystallinisch aus.

Mit Anilin bildet die *a-o*-Brom-*m*-sulfobenzoësäure in der Kälte das Anilinsalz, einen in Wasser löslichen in langen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Körper.

Ber. für $C_{13}H_{12}NBrSO_5$		Gefunden
N	3.74	4.08 pCt.

Beim mehrstündigen Erhitzen von *a-o*-Brom-*m*-sulfobenzoësäure mit Anilin in Glycerinlösung am Rückflusskühler schreitet die Reaction weiter, indem unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Anilin und

a-o-Anilido-*m*-sulfobenzoësaurem Anilin,

$$C_6H_3\left\langle\begin{array}{ll}NH\,.\,C_6H_5 & (1)\\ CO_2H & (2)\\ SO_3H & (4)\end{array}\right.\,.\,C_6H_5NH_2,$$

eine glatte Herausnahme des Halogens erfolgt.

Durch Eingiessen der etwas gefärbten Reactionsflüssigkeit in wenig Salzsäure scheidet sich das Anilinsalz der Anilidosulfobenzoësäure in schwach bräunlichen Blättchen aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser analysenrein zu erhalten sind.

Ber. für $C_{19}H_{18}N_2SO_5$		Gefunden
C	59.07	58.90 pCt.
H	4.66	4.76 »

Aus dem Anilinsalz wurde wie gewöhnlich das Baryumsalz hergestellt, ein in glänzenden, gelblich gefärbten Blättchen krystallisirender Körper, der 5 Moleküle Wasser enthält.

Berechnet für $C_{13}H_9NSO_5Ba + 5H_2O$		Gefunden
H_2O	17.37	17.32 pCt.
Für das wasserfreie Salz:		
Ba	32.01	31.79 »

Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen Nädelchen, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen.

IV. Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf die *a*-Brombenzol-*m*-disulfosäure.

Die *a*-Brombenzol-*m*-disulfosäure wurde nach Nölting[1]) aus der *p*-Brombenzolsulfosäure durch Sulfurirung dargestellt. Es ist indess nicht nöthig, hierbei in der Weise zu verfahren, dass man wie Nölting Schwefelsäureanhydrid über *p*-Brombenzolsulfosäure bis zur Verflüssigung leitet und alsdann das Gemisch im Einschlussrohr erhitzt. Es genügt, wenn man die *p*-Brombenzolsulfosäure mit dem 8—10fachen Gewicht krystallisirter Pyroschwefelsäure im Einschlussrohr 6 Stunden auf 220—240° erhitzt. Die Monosulfosäure wird dadurch völlig in die asymmetrische Bromdisulfosäure umgewandelt.

[1]) Diese Berichte VII, 1311.

a-Amidobenzol-*m*-disulfosäure,

Disulfanilsäure,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ SO_3H & (2).\\ SO_3H & (4)\end{cases}$$

Erhitzt man die *a*-Brombenzol-*m*-disulfosäure mit einer zur Lösung genügende Menge alkoholischen Ammoniaks mehrere Stunden im Einschlussrohr auf 160—80°, so entsteht neben Ammoniumbromid das neutrale Ammoniumsalz der *a*-Amidobenzol-*m*-disulfosäure, gewöhnlich Disulfanilsäure genannt. Durch Behandlung des Reactionsproductes mit Barythydrat stellt man wie früher das Baryumsalz der Säure dar; man erhält es hierbei in weissen Blättchen, die mit dem bereits auf andere Weise gewonnenen Körper als übereinstimmend befunden wurden.

Ber. für $C_6H_5NS_2O_6Ba + 3H_2O$		Gefunden
H_2O	12.22	12.43 pCt.
N	3.61	3.72 »
Für das wasserfreie Salz:		
Ba	35.31	35.27 pCt.

Durch Zerlegung dieses Salzes mit Schwefelsäure erhält man dann die freie Disulfanilsäure. Da für dieselbe bereits mehrere einfache Darstellungsmethoden bekannt sind, so hat die hier angegebene nur theoretisches Interesse. Hofmann und Buckton [1]) erhielten sie beim Erhitzen von *p*-Anilinsulfosäure (Sulfanilsäure), Zander [2]) von *o*-Anilinsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf 170—80° und Heinzelmann [3]) durch Reduction der *a*-Nitrobenzol-*m*-disulfosäure.

Das *a*-Amido-*m*-benzoldisulfamid, Disulfanilamid,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ SO_2.NH_2 & (2)\\ SO_2.NH_2 & (3)\end{cases}$$

wurde durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Bromdisulfamid hergestellt. Es ist in Wasser löslich und krystallisirt daraus in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 235°.

Ber. für $C_6H_9N_3S_2O_4$		Gefunden
S	25.50	25.49 pCt.

Bei der Einwirkung des Anilins auf die *a*-Brombenzol-*m*-disulfosäure entsteht als Zwischenproduct zunächst das

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **100**, 164.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **198**, 17.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **180**, 170.

a-Brombenzol-*m*-disulfosaure Anilin,

$$C_6H_3\begin{cases}Br & (1)\\ SO_3H & (2)\\ SO_3H & (4)\end{cases} . 2C_6H_5NH_2,$$

durch Zusammentritt eines Moleküls der Säure mit zwei Molekülen Anilin. Das Salz krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich, in glänzenden, durchsichtigen Blättchen. In Alkohol ist der Körper fast unlöslich, löslich dagegen in Glycerin.

Ber. für $C_{18}H_{19}BrN_2S_2O_6$		Gefunden
N	5.58	5.70 pCt.

Um die Herausnahme des Broms durch Anilin zu bewirken, erhitzt man die Bromdisulfosäure mit der berechneten Menge Anilin in Glycerinlösung mehrere Stunden am Rückflusskühler.

Man zerlegt wie früher mit Barythydrat, entfernt das Anilin und überschüssigen Baryt. Das neutrale Baryumsalz der Diphenylamin-*o*-*p*-disulfosäure scheidet sich als ein unkrystallinischer, gelblich gefärbter Körper aus, der 3 Moleküle Wasser hält.

Ber. für $C_{12}H_9NS_2O_6Ba + 3H_2O$		Gefunden
H_2O	10.42	10.79 pCt.
Für das wasserfreie Salz:		
Ba	29.53	29.26 »

Die freie Diphenylamin-*o*-*p*-disulfosäure, ist in Wasser ausserordentlich löslich und konnte krystallinisch nicht bekommen werden. Ihr Anilid, das

a-Anilidobenzol-*m*-disulfanilid,
Diphenylamin-*o*-*p*-disulfanilid,

$$C_6H_3\begin{cases}NH . C_6H_5 & (1)\\ SO_2 . NH . C_6H_5 & (2),\\ SO_2 . NH . C_6H_5 & (4)\end{cases}$$

ist am besten aus dem *a*-Brombenzol-*m*-disulfochlorid durch Erhitzen mit überschüssigem Anilin darzustellen. Das Sulfochlorid löst sich im Anilin und unter Erwärmung beginnt die Reaction, indem zunächst 4 Moleküle einwirken und das Bromdisulfanilid gebildet wird. Bei einigem Erhitzen über freiem Feuer erhält man eine braune Lösung, die alsbald Krystalle von chlor- und bromwasserstoffsaurem Anilin abscheidet.

Man nimmt das Reactionsgemisch in wenig Alkohol auf, giesst die Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser und krystallisirt den gelben Niederschlag des Anilidodisulfanilids aus Alkohol. Dasselbe fällt in gut ausgebildeten, gelblichen Krystallen aus, die einen Schmelzpunkt von 221—222° haben.

Ber. für $C_{24}H_{21}N_3S_2O_4$		Gefunden
C	60.12	60.03 pCt.
H	4.38	4.45 »
N	8.77	8.82 »
S	13.36	13.48 »

In Alkohol ist der Körper leicht löslich, schwerer in Eisessig, wenig in Glycerin, unlöslich in Wasser. —

Die angeführten Versuchsergebnisse berechtigen demnach zu der Aufstellung des allgemeinen Satzes, dass in Halogenbenzolen, welche in *o*- und *p*-Stellung zugleich negative Substituenten besitzen, das Halogen bei der Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen durch den Ammoniakrest resp. den substituirten Ammoniakrest ersetzt wird.

---

606. Alexander Grohmann: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf einige Halogennitrobenzoësäuren.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November.)

In meiner ersten Abhandlung [1]) habe ich nachgewiesen, dass bei dem Aether, dem Amid und dem Anilid der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure das Halogen durch die Amido- und Anilido-Gruppe ersetzt werden kann, und bereits angekündigt, dass ich diese Reactionen bei der as. *o*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure (Br : COOH : NO_2 = 1 : 2 : 4) ausführen würde.

Im Nachstehenden lasse ich die Resultate meiner Untersuchung folgen.

Das Amid und Anilid der as. *o*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure sind noch nicht dargestellt worden; ich erhielt sie in der üblichen Weise aus dem Chlorid.

as. *o*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid, $C_6H_3\begin{cases}Br & (1)\\ COCl & (2).\\ NO_2 & (4)\end{cases}$

Die Darstellung geschah analog derjenigen des *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorids [2]).

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3450.

[2]) Diese Berichte XXIII, 3446.

Wenn das Phosphoroxychlorid abdestillirt ist, erstarrt das Chlorid beim Abkühlen zu weissgrauen Krystallen, welche, aus Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 63° haben. Es ist löslich in Benzol, Aceton und Chloroform; unlöslich in Petroläther.

Bei der Elementaranalyse wurde erhalten:

Ber. für $C_7H_3NO_3ClBr$		Gefunden			
C	31.76	31.98	—	—	pCt.
H	1.14	1.25	—	—	»
N	5.29	—	5.43	5.40	»

as. *o*-Brom-*m*-nitrobenzamid, $C_6H_3\begin{cases}Br & (1)\\ CONH_2 & (2).\\ NO_2 & (4)\end{cases}$

as. *o*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid wurde mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammonium in einer Schaale auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren solange erwärmt, bis der Chlorid-Geruch verschwunden war. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser behandelt, und das dann ungelöst zurückbleibende Amid aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der weissglänzenden nadelförmigen Krystalle liegt bei 197—198°, sie sind löslich in Alkohol, Glycerin und Aceton; unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Die Elementaranalyse ergab auf das *o*-Brom-*m*-nitrobenzamid stimmende Resultate:

Ber. für $C_7H_5N_2O_3Br$		Gefunden		
C	34.29	34.57	—	pCt.
H	2.04	2.23	—	»
N	11.43	—	11.62	»

as. *o*-Brom-*m*-nitrobenzanilid, $C_6H_3\begin{cases}Br & (1)\\ CONHC_6H_5 & (2).\\ NO_2 & (4)\end{cases}$

Ein Molekül *o*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid und zwei Mol. Anilin liess ich in einem Kolben aufeinander einwirken. Die Reaction war unter starker Wärmeentwickelung eine sehr heftige und schritt so schnell vor, dass diejenigen Theile, die nicht vollkommen vermischt waren, keinen Antheil an der Reaction nehmen konnten, weil sich sofort ein fester Körper bildete, der dem Anilin den Zugang zum Chlorid versperrte. Auf dem Wasserbade gelinde erwärmt ging der Körper in Lösung, wodurch die Reaction eine vollständige wurde. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit. Mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, erhielt ich gelblich-weisse, nadelförmige Krystalle mit dem Schmelzpunkt 166°.

Das Anilid zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Amid.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{13}H_9N_2O_3Br$		Gefunden			
C	48.60	48.51	—	—	pCt.
H	2.80	3.07	—	—	»
N	8.72	—	8.79	8.77	»

as. *m*-Nitro-*o*-amidobenzoësäureäthyläther,

$$C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ COOC_2H_5 & (2). \\ NO_2 & (4) \end{cases}$$

o-Brom-*m*-nitrobenzoësäureäthyläther geht mit alkoholischem Ammoniak in der üblichen Weise im Einschlussrohr behandelt, unter Ersatz des Halogenatoms in den *m*-Nitro-*o*-amidobenzoësäureäthyläther über. Nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhre fielen aus der klaren Lösung nach längerem Stehen gelbbraune Krystalle aus, die nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, hellgelbe Nadeln von dem Schmelzpunkt 148° bildeten.

Die Elementaranalyse bestätigte die obige Zusammensetzung:

Ber. für $C_9H_{10}N_2O_4$		Gefunden			
C	51.43	51.78	51.49	—	pCt.
H	4.76	5.02	5.00	—	»
N	13.33	—	—	13.40	»

Dieser, wie auch die im Folgenden beschriebenen Körper sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton gewöhnlich leicht löslich, weniger in Petroleumäther. —

In analoger Weise tritt auch die Anilido-Gruppe für das Halogen ein:

as. *m*-Nitro-*o*-anilidobenzoësäureäthyläther,

$$C_6H_3\begin{cases} NHC_6H_5 & (1) \\ COOC_2H_5 & (2). \\ NO_2 & (4) \end{cases}$$

o-Brom-*m*-nitrobenzoësäureäthyläther wurde mit Anilin in molecularen Mengen bis zum Kochen auf freier Flamme erwärmt. Der Aether löst sich anfangs in dem Anilin mit rothbrauner Farbe; beim Entfernen der Flamme scheiden sich Krystalle aus der noch warmen Lösung aus. Der mit verdünnter Salzsäure ausgewaschene, aus Alkohol umkrystallisirte und in kleinen gelben Blättchen erhaltene Körper hat den Schmelzpunkt 118°.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_4$		Gefunden		
C	62.93	62.85	—	pCt.
H	4.90	4.95	—	»
N	9.79	—	10.15	»

as. *m*-Nitro-*o*-amidobenzamid, $C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ CONH_2 & (2) \\ NO_2 & (4) \end{cases}$.

o-Brom-*m*-nitrobenzamid und alkoholisches Ammoniak wurden im Einschlussrohr drei Stunden auf 150° erwärmt. Die beim Erkalten der Röhre ausgeschiedene orangegelbe Masse zeigte, aus heissem Wasser umkrystallisirt, nadelförmige, orangegelbe Krystalle, die bei 230° schmolzen.

Durch die Kupferprobe wurde die Abwesenheit von Halogen festgestellt.

Die Analyse hatte folgendes Ergebniss:

Ber. für $C_7H_7N_3O_3$		Gefunden		
C	46.40	46.72	—	pCt.
H	3.87	4.03	—	»
N	23.20	—	23.53	»

as. *m*-Nitro-*o*-anilidobenzanilid, $C_6H_3\begin{cases} NHC_6H_5 & (1) \\ CO.NH.C_6H_5 & (2) \\ NO_2 & (4) \end{cases}$.

Wenn man *o*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid mit einem Ueberschuss von Anilin in einem Kolben vereinigt, so tritt unter starker Erwärmung eine Reaction ein, indem sich die Flüssigkeit gelbroth färbt. Bei weiterem Erwärmen auf freier Flamme färbt sich die Flüssigkeit tief dunkelroth und erstarrt beim Erkalten zu einer festen Masse, welche, nach Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 159° hat. Die gelben Krystalle haben das Aussehen von feinen zusammengeballten Seidenfäden.

Durch die Kupferprobe versicherte ich mich, dass der erhaltene Körper halogenfrei war.

Die Analyse ergab auf das Nitroanilidobenzanilid stimmende Werthe:

Ber. für $C_{19}H_{15}N_3O_3$		Gefunden				
C	68.47	68.77	—	—	—	pCt.
H	4.50	4.75	—	—	—	»
N	12.61	—	12.81	12.75	12.69	»

Um zu untersuchen, ob der Austausch des Halogens gegen basische Gruppen auch dann möglich ist, wenn die den Austausch des Halogens befördernden Gruppen, die Nitro- und Carboxyl-Gruppe, eine andere Stellung dem Halogen gegenüber einnehmen als die *o*- und *p*-Stellung, oder ob bei der veränderten Stellung der Substituenten vielleicht gerade die den Austausch des Halogens sonst begünstigenden Gruppen herausgenommen werden, habe ich das Verhalten der *o*-Chlor-*p*-nitrobenzoësäure bez. *p*-Chlor-*o*-nitrobenzoësäure, die gleichfalls die Substituenten in asymmetrischer Stellung enthalten, und einiger ihrer Derivate zu Ammoniak und Anilin untersucht.

Bezüglich der *o*-Chlor-*p*-nitrobenzoësäure ist schon von Tiemann[1]) nachgewiesen, dass sie beim Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat völlig beständig ist und weder das Chloratom noch die Nitrogruppe gegen Methoxyl austauscht.

Auch durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180—200° im Einschlussrohr gelang es mir nicht, eine Reaction herbeizuführen, ebenso wenig mit alkoholischem Ammoniak. Der dabei erhaltene Körper erwies sich bei der Analyse als unveränderte Chlornitrobenzoësäure:

Ber. für $C_7H_4NO_4Cl$		Gefunden			
C	41.69	42.02	—	—	pCt.
H	1.98	2.11	—	—	»
N	6.94	—	7.14	—	»
Cl	17.62	—	—	17.34	»

Dies negative Verhalten ist insofern auffällig, als der dieser Säure entsprechende Aldehyd[2]) beim Erwärmen mit Natriummethylat sich leicht verändert, indem zwar nicht das Halogen, sondern die Nitrogruppe durch Methoxyl ersetzt wird.

Ebenso wenig wie die Säure zeigten sich auch deren Derivate, das Amid und das Anilid, die ich aus dem entsprechenden Chlorid darstellte, zu einer Reaction mit den erwähnten Agentien geneigt.

as.-*o*-Chlor-*p*-nitrobenzoylchlorid, $C_6H_3\begin{cases} Cl & (1) \\ NO_2 & (3) \\ COCl & (6) \end{cases}$.

8 g *o*-Chlor-*p*-nitrobenzoësäure und 8.5 g Phosphorpentachlorid wurden in einem Kolben zusammengebracht und aus dem flüssigen Reactionsproduct unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade das Phosphoroxychlorid abdestillirt. Das Chlorid war flüssig, erstarrte aber nach längerem Stehen zu einem festen, gelbbraunen Körper, dessen Schmelzpunkt 115° war.

[1]) Diese Berichte XXIV, 708.

[2]) Diese Berichte XXIV, 709.

Die Analyse gab auf das Chlornitrobenzoylchlorid stimmende Werthe:

Ber. für $C_7H_3NO_3Cl_2$		Gefunden		
C	38.19	38.32	—	pCt.
H	1.36	1.79	—	»
N	6.36	—	6.26	»

o-Chlor-*p*-nitrobenzamid, $C_6H_3\langle^{Cl\ (1)}_{NO_2\ (3)}_{CONH_2\ (6)}$.

Das mit Ammoniumcarbonat erhaltene Amid bildet beim Umkrystallisiren aus Alkohol kleine graue Schuppen und schmilzt bei 172°.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_7H_5N_2O_3Cl$		Gefunden			
C	41.90	42.28	—	—	pCt.
H	2.49	2.76	—	—	»
N	13.96	—	13.97	13.93	»

o-Chlor-*p*-nitrobenzanilid, $C_6H_3\langle^{Cl\ (1)}_{NO_2\ (3)}_{CONHC_6H_5\ (6)}$.

Das durch Einwirkung von Anilin erhaltene *o*-Chlor-*p*-nitrobenzanilid bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol einen weissen amorphen Körper mit dem Schmelzpunkt 168°.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{13}H_9N_2O_3Cl$		Gefunden			
C	56.41	56.70	—	—	pCt.
H	3.26	3.61	—	—	»
N	10.13	—	10.33	10.29	»

Der Vollständigkeit halber wurden die gleichen Versuche mit der *p*-Chlor-*o*-nitrobenzoësäure gemacht, in welchen die Chlor- und die Nitro-Gruppe die umgekehrte Stellung einnehmen wie in der vorigen Säure, obwohl sich vermuthen liess, dass das Resultat auch hier ein negatives sein würde.

Die *p*-Chlor-*o*-nitrobenzoësäure wurde nach der Methode von Varenholt[1]) durch Oxydation des *p*-Chlor-*o*-nitrotoluols hergestellt.

Das hierzu erforderliche *p*-Chlor-*o*-nitrotoluol wurde von mir auf folgende Weise erhalten: *p*-Toluidin geht beim Nitriren nach der

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 36, 30.

Methode von Nölting und Collin [1]) in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure in das *p*-Amido-*o*-nitrotoluol $C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ NO_2 & (3) \\ CH_3 & (4) \end{cases}$ über. In diesem wurde durch Diazotirung die Amido-Gruppe durch Chlor ersetzt.

Das so erhaltene Chlornitrotoluol wurde nun nach Varenholt [2]) zur entsprechenden Benzoësäure oxydirt. Da sich bei dem Genannten keine näheren Details hierüber angegeben finden, so seien die für die Oxydation günstigsten Verhältnisse hier erwähnt. Etwa 1.5 g Chlornitrotoluol und 30 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.19 wurden im Einschlussrohr zehn Stunden auf 200° erhitzt. Alles Chlornitrotoluol war in Säure übergeführt worden und beim Erkalten der Röhre auskrystallisirt.

Die so erhaltene Säure wurde mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr fünf Stunden auf 120° erwärmt. Der schwach gelb gefärbte Inhalt der Röhre gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Hinzufügen von Silbernitrat zum Filtrat keinen Niederschlag. Der Versuch wurde wiederholt und stufenweise mit dem Erhitzen bis 200° hinaufgegangen. Aber auch bei dieser Temperatur war keine Herausnahme des Chlors zu constatiren.

Dieselben Versuche wurden auch mit alkoholischem Kali angestellt, jedoch ohne dass eine Reaction eintrat.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass, während gleichzeitig in Ortho- und Para-Stellung zum Halogen im Benzolkern vorhandene Nitro- und Carboxyl-Gruppen die Herausnahme des Halogens befördern, die Herausnahme nicht mehr möglich ist, sobald die eine dieser Gruppen die Meta-Stellung einnimmt.

Um meine vorige Mittheilung [3]) über einige Derivate der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure zu vervollständigen sei noch erwähnt, dass die

m-Nitro-*p*-amidobenzoësäure, $C_6H_3 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ NO_2 & (2), \\ COOH & (4) \end{cases}$

welche von Griess [4]) beim Kochen von Dinitro-*p*-uramidobenzoësäure mit Wasser und von Salkowski [5]) beim Erhitzen von Nitroanis-

[1]) Diese Berichte XVII, 261.
[2]) loc. cit.
[3]) Diese Berichte XXIII, 3450.
[4]) Diese Berichte V, 855.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 173, 53.

säure mit Ammoniak erhalten worden ist, auch aus der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure durch Einwirken von alkoholischem Ammoniak zu erhalten ist.

Schon beim Zusammenbringen im Einschlussrohr begann die Reaction unter Erwärmung. Nachdem die Röhre drei Stunden auf 170° erhitzt war, zeigte der Inhalt gelbrothe Krystalle, welche im Wasser leicht löslich waren und das Ammoniaksalz der Amidosäure vorstellten. Durch Versetzen der Lösung mit Salzsäure wurde ein tiefgelber Niederschlag der freien Säure ausgeschieden, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 283—284° hatte. Den gleichen Schmelzpunkt geben Griess und Salkowski an.

Verschiedene Versuche zeigten, dass es nicht gelingt bei einer niedrigeren Temperatur als 170° eine vollkommene Umsetzung zu erzielen.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_7H_6N_2O_4$		Gefunden				
C	46.15	46.35	46.02	—	—	pCt.
H	3.30	3.76	3.51	—	—	»
N	15.38	—	—	14.94	15.43	»

607. B. Kühn und J. Riesenfeld: Einwirkung von Phosgen auf Benzylamin.

(Eingegangen am 26. November.)

Das Benzylisocyanat ist bisher noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden. Die ersten Versuche zur Gewinnung desselben unternahm schon vor geraumer Zeit Letts[1]), welcher auf dem gewöhnlichen Wege durch Einwirkung von Silbercyanat auf Benzylchlorid fraglichen Körper zu gewinnen hoffte.

Das einzige fassbare Product war bei dieser Reaction aber nur festes Benzylcyanurat; die nebenbei erhaltene Flüssigkeit, in welcher Letts das gesuchte Benzylcyanat vermuthete, erwies sich immer chlorhaltig, weswegen wohl auch Letts bestätigende Analysen nicht anführt.

[1]) Letts, diese Berichte V, 90.

Ueber die Einwirkung von Benzylbromid auf Silbercyanat sagt Ladenburg[1]) vorübergehend, er habe Benzylcyanat behufs Ueberführung in Benzylamin dargestellt. Analysen und nähere Beschreibung seiner Versuche giebt Ladenburg nicht. Auch Benzylbromid liefert nach unseren Versuchen kein reines Bencylcyanat, sondern immer bromhaltige Produkte[2]).

Wir glaubten daher mit Hülfe der Phosgenreaction zum Ziele zu gelangen. Dass sich dabei glatt Benzylisocyanat bilden würde analog der Phenylcyanat-Synthese aus Anilin, war von vornherein ausgeschlossen; es war vielmehr das Benzylharnstoffchlorid zu erwarten gemäss dem Vorgange Gattermann's[3]); letzterer erhielt als Einwirkungsprodukt eines Phosgenstromes auf Methyl- und Aethylamin die entsprechenden Harnstoffchloride, aus denen sich durch Salzsäureabspaltung die Cyanate gewinnen lassen.

Benzylamin bildet aber weder reines Harnstoffchlorid noch reines Cyanat. Lässt man einen kräftigen Phosgenstrom auf trockenes in einer Retorte zum Schmelzen erhitztes salzsaures Benzylamin streichen, so destillirt eine wasserklare, chlorhaltige Flüssigkeit, welche nie übereinstimmende Analysenzahlen liefert. Die Flüssigkeit besitzt stechenden, cyanatähnlichen, nebenbei etwas süsslichen Geruch, ist hygroskopisch und zersetzt sich schon bei kurzem Verweilen an der Luft durch Ausscheidung salzsauren Benzylamins. Selbst bei wiederholtem Destilliren lässt sich ein constanter Siedepunkt nicht erreichen; unter beständiger Salzsäureabspaltung schwankt der Kochpunkt zwischen 176—179°.

Der Chlorgehalt (7.04 pCt. Chlor; 7.32 pCt. Chlor; 10.9 pCt. Chlor) ist ebenfalls schwankend und bleibt hinter dem Chlorgehalt des Benzylharnstoffchlorides (20.9 pCt. Chlor) bedeutend zurück. Der mangelhafte Chlorgehalt rührt wohl daher, dass die Wiedervereinigung des in Salzsäure und Cyanat dissociirten Harnstoffchlorides keine vollständige ist.

Wird die Flüssigkeit mit einer grossen Menge Ligroïn versetzt, so scheidet sich alsbald eine weisse Verbindung aus, welche aus Alkohol krystallisirt sich als Benzylcyanurat erweist. Schmp. 158—159°.

---

[1]) Ladenburg, diese Berichte X, 46.

[2]) Bei der Einwirkung von 50 g Benzylbromid (1 Mol.) auf 44 g trockenes Silbercyanat (1 Mol.) zeigt sich spontane Wärmeentwicklung bis zum Sieden des Gemenges. Die überdestillirte Flüssigkeit lässt sich zwar bei gebrochener Destillation in mehrere Fraktionen theilen; letztere sind jedoch nie bromfrei. Aus der Hauptfraktion (Sdp. 190—194°) lässt sich durch Ligroin das aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirbare Benzylcyanurat fällen (siehe unten) Schmp. 158—159°.

[3]) Gattermann und Schmidt diese Berichte XX, 118.

0.2187 g Substanz gaben 0.5813 Kohlensäure und 0.1132 Wasser.
0.2176 g Substanz gaben 21.75 g Stickstoff bei 740.1 B. und 23°

Berechnet für C_8H_7NO		Gefunden
C	72.18	72.48
H	5.26	5.7
N	10.5	10.7

Ohne Zweifel entsteht bei dieser Reaction ein Gemenge von Benzylcyanat und Benzylharnstoffchlorid, was auch schon daraus hervorgeht, dass die Flüssigkeit mit Anilin versetzt neben salzsaurem Anilin nur Phenylbenzylharnstoff (Schmp. 168°) liefert.

Die Reaction geben folgende Gleichungen wieder:

I. $C_6H_5CH_2NH_2 . HCl + COCl_2 = C_6H_5CH_2NHCOCl + 2 HCl$.
II. $C_6H_5CH_2NHCOCl = HCl + C_6H_5CH_2NCO$.

Die leichte Zersetzlichkeit der Flüssigkeit unter Abscheidung von salzsaurem Benzylamin rührt wohl von dem Wasserdampf der Luft her:

$$C_6H_5CH_2NHCOCl + H_2O = C_6H_5CH_2NH_2 . HCl + CO_2.$$

Das Gemenge von Benzylcyanat und Benzylharnstoffchlorid lässt sich durch Destillation nicht trennen; auffallender Weise lässt sich auch das Benzylharnstoffchlorid durch Destillation über trockenem Aetzkalk [1]) unter Salzsäureabspaltung nicht in das Benzylcyanat überführen. Als fassbares Product konnten wir bei diesem Versuche nur Benzylcyanurat nachweisen.

Es scheint demnach das isolirte Benzylcyanat eine ausgesprochene Neigung zur Polymerisation zu besitzen.

Von den aus vorstehend erwähntem Gemenge des Benzylharnstoffchlorides und Benzylcyanates dargestellten Harnstoffderivaten seien folgende erwähnt:

Benzylphenylmethylharnstoff,

aus Benzylharnstoffchlorid und Methylanilin in alkoholischer Lösung. Der Körper ist schwer in reinem Zustande zu gewinnen. Schmelzpunkt 84° aus Benzol mit Ligroïn. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

	Gefunden	Berechnet
N	11.15	11.66 pCt.

Benzyl-*m*-nitrophenylharnstoff,

aus *m*-Nitroanilin. Schmelzpunkt 188° aus Alkohol. Gelblich gefärbte Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
N	15.32	15.49 pCt.

---

[1]) Gattermann, loc. cit.

Benzyl-α-Naphtylharnstoff.

Analog aus α-Naphtylamin. Schmelzpunkt 203°. Mikroskopische Blättchen aus Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
N	10.62	10.14 pCt.

Benzylisobutylharnstoff,

aus Isobutylamin, kleine weisse Nadeln aus wenig Alkohol. Schmelzpunkt 78—79°.

	Gefunden	Berechnet
N	13.15	13.5 pCt.

Benzylpiperidylharnstoff,

aus Piperidin in alkoholischer Lösung. Schmelzpunkt 101—102°; kleine weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
N	12.60	12.84 pCt.

---

608. F. W. Semmler: Ueber Myristicin und seine Derivate. (II. Abhandlung.)

(Eingegangen am 26. November 1891.)

Myristicinaldehyd.

Aus[1]) den hochsiedenden Antheilen des Muskatnuss- und Macisöls lässt sich durch Behandlung mit metallischem Natrium im Vacuum ein indifferenter Körper, das Myristicin, heraustrennen. Die in der früheren Abhandlung angeführten Versuche liessen die Formel $C_{12}H_{14}O_3$ erkennen, ferner dass dieser Körper ein Benzolderivat sei und eine ungesättigte Seitenkette enthalte. Die Oxydationsversuche ergaben folgende Resultate:

Salpetersäure in concentrirtem Zustande wirkt unter Feuererscheinung ein; die Substanz verbrennt fast vollkommen zu Kohlensäure und Oxalsäure, indem sich nur geringe Mengen eines Nitroproducts und einer festen Säure qualitativ nachweisen lassen. Ebensowenig eignet sich die Salpetersäure in verdünntem Zustande zur Oxydation.

---

[1]) Vgl. I. Abhandlung: Diese Berichte XXIII, 1803.

[2]) Ein kurzer Bericht über die folgenden Resultate befindet sich im Bericht der »Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur.« (Februar 1889) Vgl. auch Chem. Zeit. 1889.

Auch die Oxydation mit Chromsäure ist in vorliegendem Falle wenig zu empfehlen; die Einwirkung geschieht zu heftig.

Als bestes Oxydationsmittel erweist sich Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung. 4 g Kaliumpermanganat werden zu äusserst feinem Pulver zerrieben und mit 3 g geschmolzenem Myristicin übergossen, so dass das Kaliumpermanganat vollständig damit durchtränkt wird. In einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, wird das Ganze zu feinem Pulver zerdrückt und langsam in kleinen Portionen in Wasser, welches auf 90—100° gehalten wird, gebracht. Nach vollendeter Oxydation erhitzt man zum Sieden, filtrirt heiss und zieht den Manganrückstand mehrere Male mit heissem Wasser aus.

Aus dem Filtrat scheiden sich sehr bald weisse Nadeln ab; mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisirt zeigen dieselben folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt 130° C. (unc.); Siedepunkt ca. 290—295°. Die Substanz hat weder saure noch basische Eigenschaften, reducirt jedoch ammoniakalische Silberlösung und bildet mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin schön krystallisirende Verbindungen. Alle diese Eigenschaften weisen auf das Vorliegen eines Aldehyds hin; bestätigt wird diese Ansicht durch die Oxydation des Körpers zu einer Säure, wie wir weiter unten sehen werden.

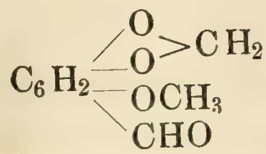
Zusammensetzung des Myristicinaldehyds.

0.2832 g	gaben	0.6240 g	Kohlensäure	=	60.09	pCt.	Kohlenstoff
»	»	0.1106 g	Wasser	=	3.35	»	Wasserstoff
0.1244 g	gaben	0.2743 g	Kohlensäure	=	60.14	»	Kohlenstoff
»	»	0.0515 g	Wasser	=	4.60	»	Wasserstoff
0.0929 g	gaben	0.2050 g	Kohlensäure	=	60.18	»	Kohlenstoff
»	»	0.0396 g	Wasser	=	4.74	»	Wasserstoff
			Mittel	=	60.17	»	Kohlenstoff
				=	4.56	»	Wasserstoff
Die Formel $C_9H_8O_4$ verlangt . . .					60.00	»	Kohlenstoff
					4.44	»	Wasserstoff

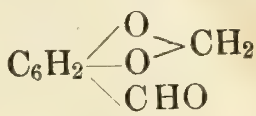
Wir müssen diese Formel auflösen in $(C_8H_7O_3)CHO$; über die Natur der Gruppe $(C_8H_7O_3)$ giebt das Verhalten gegen Jodwasserstoff Aufklärung; es spaltet sich Jodmethyl ab. Die quantitative Bestimmung (nach Zeisel) liefert 16.98 pCt. OCH_3, während die Formel $C_9H_8O_4$ für 1 Oxymethylgruppe 17.22 pCt. OCH_3 verlangt.

Danach ist $C_9H_8O_4$ zu zerlegen in $(C_7H_4O_2)<^{OCH_3}_{CHO}$. Da nun im Myristicin, wie früher gezeigt wurde, unzweifelhaft ein Benzolderivat vorliegt, so können die beiden Sauerstoffatome in dem Rest $C_7H_4O_2$, nur ätherartig mit Methylen verbunden sein, denn weder das Myristicin noch der Myristicinaldehyd ist ein Phenol oder enthält

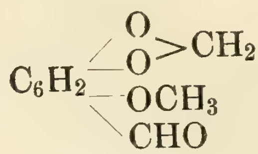
mehr als eine Oxymethylgruppe. Der Rest $C_7H_4O_2$ ist also in $C_6H_2<{}^{O}_{O}>CH_2$ aufzulösen und der Myristicinaldehyd hat demnach die Constitution:



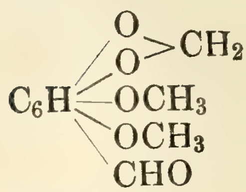
Es stellt danach der Myristicinaldehyd den bisher unbekannten Aldehyd dar, welcher zwischen Piperonal und Apiolaldehyd steht und sich von einem dreiwerthigen Phenol ableitet.



Piperonal,

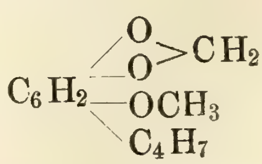


Myristicinaldehyd,



Apiolaldehyd.

Für die Constitution des Myristicins folgt aus der Aufklärung der Constitution des Myristicinaldehyds, dass dasselbe die Constitution

$C_{12}H_{14}O_3 =$ 

besitzt; mit anderen Worten es liegt im Myristicin ein Oxymethyloxymethylenbutylenylbenzol vor.

Die weitere Oxydation des Myristicinaldehyds führt zur Myristicinsäure.

Myristicinsäure.

Nachdem bei der oben mit Kaliumpermanganat angegebenen Oxydation das Filtrat von dem Myristicinaldehyd befreit ist, fällt man die zurückbleibende wässerige Lösung mit Phosphorsäure. Es scheidsn sich voluminöse, krystallinische Flocken ab; zugleich entwickelt sich der Geruch nach Fettsäuren. Obige Flocken werden am besten wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Myristicinsäure krystallisirt aus diesem Lösungsmittel, welches sie allerdings sehr schwer aufnimmt, in prachtvollen centimeterlangen, gelblichweissen Nadeln.

Getrocknet sind diese Nadeln äusserst spröde; sie lösen sich in Alkalien; das Kaliumsalz giebt mit Silbersalz einen weissen Niederschlag; die wässerige Lösung der Säure röthet Lacmus.

Eigenschaften und Zusammensetzung der Myristicinsäure.

Schmelzpunkt bei circa 208—210^0 (unc.); der Siedepunkt liegt über 300^0; sie lässt sich auch im Vacuum nicht ganz unzersetzt destilliren.

0.1572 g gaben	0.3173 g	Kohlensäure	=	55.05	pCt.	Kohlenstoff
» »	0.0605 g	Wasser	=	4.35	»	Wasserstoff
0.1695 g gaben	0.3446 g	Kohlensäure	=	55.45	»	Kohlenstoff
» »	0.0631 g	Wasser	=	4.14	»	Wasserstoff
			Mittel	55.25	»	Kohlenstoff
				4.24	»	Wasserstoff
Die Formel $C_9H_8O_5$ verlangt . . .				55.10	»	Kohlenstoff
				4.08	»	Wasserstoff

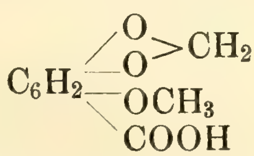
Dass ein Körper von dieser Formel vorliegt, beweist auch die Analyse des Silbersalzes.

0.2422 g desselben gaben 0.0869 g Silber	=	35.85	pCt.	Silber
$C_9H_7O_5Ag$ verlangt		35.64	»	Silber.

Die Säure ist demnach einbasisch und zu schreiben:

$$C_9H_8O_5 = (C_8H_7O_3)COOH.$$

Ueber die weitere Constitution giebt wiederum das Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure Aufschluss. Es spaltet sich Jodmethyl ab; die quantitative Bestimmung ergab 15.48 pCt. OCH_3, während eine Oxymethylgruppe in obiger Formel 15.82 pCt. OCH_3 verlangt. Nach den für den Myristicinaldehyd gegebenen Erläuterungen ist die Formel $C_9H_8O_5$ aufzulösen in:



;

Wir haben in den bisher besprochenen Körpern — Myristicin, Myristicindibromid, Myristicinaldehyd, Myristicinsäure — einen gleichmässig substituirten Benzolkern anzunehmen. Das zu Grunde liegende dreiwerthige Phenol kann entweder Pyrogallol, Oxyhydrochinon oder Phloroglucin sein; ferner ist die relative Stellung des Oxymethylens, der Methoxyl-, Butylenyl-, CHO und COOH-Gruppe zu bestimmen.

Die darauf abzielenden Versuche ergaben folgende Resultate:

Myristicinsäure = Methylmethylengallussäure.

5 g Myristicinsäure wurden mit 1 g Phosphor und 10 ccm concentrirter Jodwasserstoffsäure im Rohr auf ca. 140^0 während 3 Stun-

den erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich nur geringer Druck; das Einwirkungsproduct wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt; das Filtrat nach Entfernung des freien Jods mit Aether extrahirt.

Der Aether hinterliess Krystalle, welche aus Wasser umkrystallisirt wurden. Die Ausbeute ist nur gering; jedoch konnte eine Analyse und die qualitativen Reactionen ausgeführt werden.

Die Krystalle verloren über 100° 9.32 pCt. Krystallwasser. Die wasserfreie Substanz schmilzt zwischen 230° und 235° (unc.).

0.1768 g gaben 0.3186 g Kohlensäure	=	49.41 pCt.	Kohlenstoff
» » 0.0640 g Wasser	=	3.97 »	Wasserstoff
Die Formel $C_7H_6O_5 + H_2O$ verlangt		9.57 »	Wasser
» » $C_7H_6O_5$ verlangt . . .		49.41 »	Kohlenstoff
		3.53 »	Wasserstoff.

Die vorstehenden analytischen Zahlen und der Schmelzpunkt weisen darauf hin, dass aus der Myristicinsäure die Gallussäure entstanden ist, eine Auffassuug, mit welcher auch die qualitativen Reactionen übereinstimmen.

Eisenchlorid erzeugt einen blaugrünen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss von Eisenchlorid mit gelblichgrüner Farbe löst. Eisenoxydfreies Eisenoxydulsalz ruft keinen Niederschlag hervor, jedoch färbt sich die Lösung allmählich prachtvoll lasurblau. Mit Brom übergossen liefert die Substanz Tribrompyrogallol.

Hieraus ergiebt sich folgende Ortsbestimmung. Myristicin und seine Derivate leiten sich von der Gallussäure ab, die Seitenkette C_4H_7 resp. CHO resp. COOH hat die Stellung zu den Sauerstoffatomen wie 1 : 3 : 4 : 5 (C_4H_7 u. s. w. = 1.)

Myristicin, C_6H_2 ⟨ C_4H_7 (1); $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}CH_2$, OCH_3 (3, 4, 5)

Myristicinaldehyd, C_6H_2 ⟨ CHO (1); $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}CH_2$, OCH_3 (3, 4, 5)

Myristicinsäure, C_6H_2 ⟨ COOH (1); $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}CH_2$, OCH_3 (3, 4, 5).

Methylmethylentribrompyrogallol.

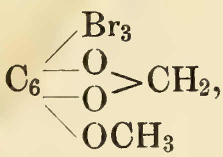
Löst man Myristicinsäure in Eisessig und fügt Brom hinzu, so verschwindet anfangs das Brom; setzt man einen Ueberschuss hinzu, erwärmt etwas und lässt wenige Minuten stehen, so fällt, wenn man

die ganze Masse in Wasser giesst, ein voluminöser Niederschlag zu Boden, welcher sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein gewinnen lässt. Bei dem Hineingiessen in Wasser bemerkt man die Abspaltung von Kohlensäure.

Das Product, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt überaus feine, schneeweisse Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 159—160° (unc.) liegt.

0.1112 g gaben 0.1612 g Bromsilber = 61.68 pCt. Brom
Die Verbindung $C_8H_5O_3Br_3$ verlangt 61.72 » Brom.

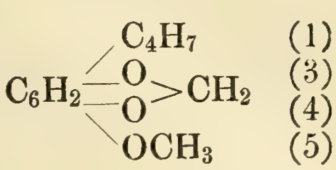
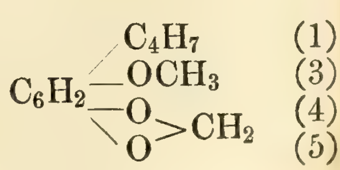
Hält man diese Analyse zusammen mit der Kohlensäureentwickelung, welche auftritt, wenn man die essigsaure Lösung in Wasser giesst, so ergiebt sich nothwendigerweise die Constitution:



d. i. Methylmethylentribrompyrogallol; hiermit stimmt überein, dass der Körper durchaus keine sauren Eigenschaften mehr besitzt.

Constitution des Myristicins und seiner Derivate.

Die bisherigen Versuche haben ergeben, dass dem Myristicin und seinen Derivaten ein Benzol zu Grunde liegt, welches 4 Wasserstoffatome substituirt enthält. Im Myristicin selbst ist 1 Wasserstoffatom durch C_4H_7, 2 Wasserstoffatome durch die Oxymethylengruppe und 1 Wasserstoffatom durch die Oxymethylgruppe ersetzt, und zwar in der Weise, dass die 3 Sauerstoffatome benachbart sind, während die C_4H_7-Gruppe sich zu einem Sauerstoffatome in der Metastellung befindet. Es ist noch zu entscheiden, welche der beiden nachstehenden Formeln zutrifft:

I.  oder II. 

Ueber die zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche werde ich später berichten.

Holzminden, im November 1891. Laboratorium der Fabrik Haarmann und Reimer.

609. R. Nietzki und Herbert Kaufmann: Ueber einige Abkömmlinge des Trinitrohydrochinons.

(Eingegangen am 26. November.)

Vor etwa 12 Jahren[1]) hat der Eine von uns gezeigt, dass eine Nitrogruppe des Trinitrodiäthylhydrochinons ein Verhalten zeigt, wie es zuerst von Laubenheimer am Dinitrochlorbenzol von der Stellung $\overset{1}{Cl}\overset{3}{NO_2}\overset{4}{NO_2}$ beobachtet wurde. Diese Gruppe lässt sich gegen den Rest des Ammoniaks oder eines Amins leicht umtauschen. Wir haben in letzter Zeit das Studium der in diesen Reactionen entstehenden Körper wieder aufgenommen und wollen in Kürze über die Resultate berichten.[2])

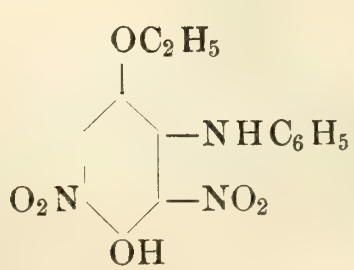
Wie früher mitgetheilt, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Dinitrodiäthylhydrochinon ein Dioxäthyldinitrodiphenylamin, welches beim Kochen mit Alkalilauge in einen Körper von sauren Eigenschaften übergeht, der auf Grund einer Kaliumbestimmung für ein Diäthyldinitrotrioxybenzol angesehen wurde.

Eine ausführliche Analyse dieses Körpers, welche nunmehr unternommen wurde, hat jedoch gezeigt, dass demselben eine ganz andere Zusammensetzung zukommt, obwohl die betreffende Kaliumbestimmung richtig war.

Durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit Salzsäure wurde die Substanz im freien Zustande dargestellt. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 152°.

Die Elementaranalyse zeigte deutlich, dass hier nicht, wie auf Grund der Kaliumbestimmung früher angenommen war, der Anilinrest durch Hydroxyl ersetzt, sondern dass hier einfach eine Aethylgruppe abgespalten war.

Der Körper ist nach den gefundenen Zahlen ein Aethyldioxydinitrodiphenylamin von der Formel:



[1]) R. Nietzki, diese Berichte XI, 1448.

[2]) Vergl. H. Kaufmann, Inauguraldissertation, Basel 1891. Verl. Bechthold & Co., Wiesbaden.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_2O_6$		Gefunden I.	II.	
C	52.66	52.71	—	pCt.
H	4.08	4.70	—	»
N	13.17	—	13.33	»

Die früher angenommene Formel $C_{10}H_{12}O_7N_2$ verlangt 44.1 Kohlenstoff, 4.4 Wasserstoff und 10.3 pCt. Stickstoff.

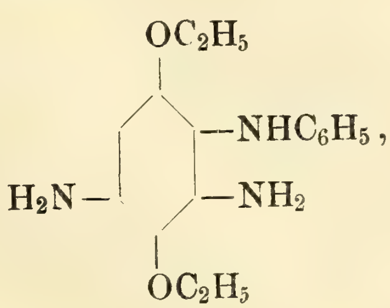
Der Kaliumgehalt der Salze ist jedoch in beiden Fällen wenig verschieden, nämlich für den ersteren Körper 13.17, für den letzteren 12.58, während 12.54 pCt. Kalium gefunden wurden.

Das Einwirkungsproduct von Anilin auf Diäthyltrinitrohydrochinon wurde ferner der Reduction mit Zinnchlorid und Salzsäure unterworfen.

Durch Zersetzen des auskrystallisirenden Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man das Chlorhydrat einer neuen Base. Beim Eindampfen seiner Lösung wird dieselbe unter Blaufärbung zersetzt, die daraus abgeschiedene Base ist jedoch ziemlich beständig.

Letztere krystallisirte, wenn die etwa 60° warme Lösung des Salzes mit Ammoniak versetzt wurde, in langen nahezu farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 77° aus. Zur Reinigung wurde dieselbe in warmer verdünnter Salzsäure gelöst und aufs Neue mit Ammoniak gefällt.

Die Analyse der exsiccatortrocknen Substanz ergab Zahlen, welche zu der Formel $C_{16}H_{21}N_3O_2$ führten, es war somit das erwartete Dioxäthyldiamidodiphenylamin:



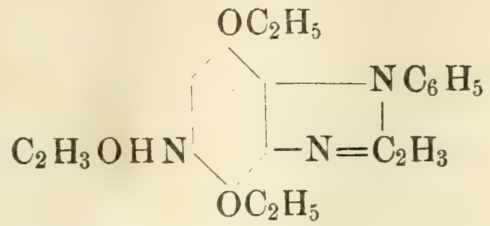
entstanden.

Ber. für $C_{16}H_{21}N_3O_2$		I.	Gefunden II.	III.	
C	66.90	66.31	66.44	—	pCt.
H	7.32	7.74	7.61	—	»
N	14.63	—	—	14.77	»

Das Chlorhydrat, welches am besten durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit concentrirter Salzsäure gewonnen wird, bildet farblose Nadeln, die sich beim Trocknen bläulich färben. Ihr Chlorgehalt entspricht der Formel $C_{16}H_{21}N_3O_3(HCl)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	19.72	19.23 pCt.

Erhitzt man die Base mit Essigsäureanhydrid, so entsteht mit grosser Leichtigkeit eine acetylirte Anhydrobase, bei welcher die Anhydrisation wohl zwischen der einen Amidogruppe und der Imidgruppe entsprechend der Formel:



angenommen werden muss.

Diese Substanz bildet farblose, bei 162° schmelzende Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwierig löslich sind. Die Substanz löst sich ausserdem leicht in Alkohol und Aether, sowie in verdünnten Säuren.

	Ber. für $C_{20}H_{23}N_3O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	67.99	68.32	—	pCt.
H	6.52	6.99	—	»
N	11.90	—	11.96	»

Es wurde ferner die Condensation des Trinitrodiäthylhydrochinons mit Dimethyl-*p*-phenylendiamin ausgeführt.

Zu diesem Zwecke wurde 1 Molekül des Nitrokörpers mit mindestens 2 Molekülen salzsaurem Dimethyl-*p*-phenylendiamin bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat in alkoholischer Lösung gekocht.

Die in Form von salpetriger Säure austretende Nitrogruppe reagirt hier auf das zweite Molekül des Diamins, es entwickelt sich reichlich Stickstoff, und beim Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser macht sich der Geruch nach Dimethylanilin bemerkbar, welches mit Wasserdampf übergetrieben und identificirt werden konnte.

Das Hauptproduct der Reaction krystallisirt aus heissem Alkohol in schön rothen, bei 148° schmelzenden Nadeln, und zeigt deutlich basische Eigenschaften.

Seine Analyse bewies, dass hier die Reaction ganz im Sinne der Einwirkung von Anilin verlaufen war, und dem Körper die Formel:

$$\begin{array}{l}(O_2N)_2 = C_6H - NHC_6H_4N(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad \| \\ \qquad (OC_2H_5)_2\end{array}$$

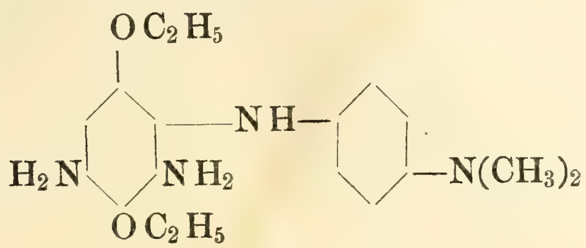
zugeschrieben werden musste.

	Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_6$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	55.38	55.68	—	pCt.
H	5.64	5.98	—	»
N	14.36	—	14.74	»

Kocht man den Körper mit verdünnter Salzsäure, so entsteht des in schön grünschillernden Nadeln krystallisirende Chlorhydrat, welches jedoch durch Waschen mit Wasser zerlegt wird.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird der Körper leicht reducirt, aber die Reindarstellung der entstandenen Amidobase scheiterte an ihrer grossen Oxydirbarkeit.

Es musste hier eine Triamidoverbindung von der Constitution:

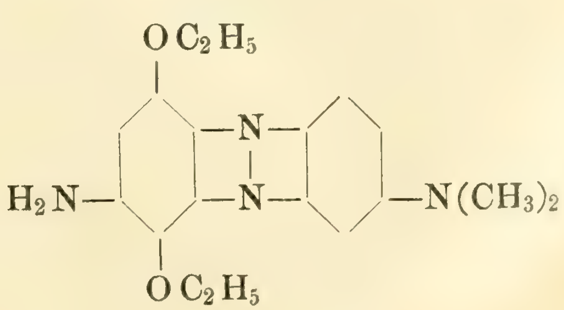


enstanden sein. Ein solcher Körper ist nichts anderes, als die Leukoverbindung eines dem Toluylenblau analogen Indamins, und sollte durch Oxydation in der Kälte in ein solches, in der Hitze in ein Derivat des Diamidophenazins übergehen.

In der That oxydirt sich die entzinnte Lösung des Reductionsproductes sehr leicht unter Bildung eines blauen Farbstoffes. Zur Darstellung eines Azinfarbstoffs wurde in folgender Weise verfahren.

Das Reductionsproduct von 20 g Nitrobase wurde nach dem Verjagen der überschüssigen Salzsäure mit Schwefelwasserstoff entzinnt, die Lösung mit Calciumcarbonat neutralisirt und noch 2 g Kalkhydrat hinzugefügt. Man setzt 40 g 60procentigen Weldonbraunstein hinzu, kocht, bis sich die anfangs blaue Farbe der Flüssigkeit in eine bräunliche umgewandelt hat und filtrirt. Das Azin findet sich nebst überschüssigem Braunstein im Rückstand und muss diesem durch Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Nach theilweisem Verdampfen des letzteren krystallisirt es in schön grünglänzenden Nadeln, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Die Analyse zeigte, dass hier, wie zu erwarten, ein Dioxäthyldimethyldiamidophenazin von der Formel:



entstanden war.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4O_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	66.28	65.71	65.85	—	pCt.
H	6.75	7.15	6.85	—	»
N	17.18	—	—	17.21	»

Der Körper zeigt alle Eigenschaften der Witt'schen Eurhodine (amidirten Azine); in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch Blau in Roth übergeht. Seide färbt er mit violettstichig rother Nüance an. Die Lösung der Base ist braungelb und zeigt keine Fluorescenz. Die rothe Farbe kommt ohne Zweifel den einsäurigen Salzen zu, doch konnte, ausser dem Pikrat, keines derselben im analysenreinen Zustande erhalten werden.

Das Letztere, durch Fällen der alkoholischen Azinlösung mit Pikrinsäure erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grünschillernden Nadeln. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel

$$C_{18}H_{22}N_4O_2 . C_6H_3N_3O_7.$$

	Ber. für $C_{24}H_{25}N_7O_9$	Gefunden	
C	51.89	52.47	pCt.
H	4.50	4.82	»

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht das Azin in ein Acetylderivat über, welches in Folge seiner basischen Eigenschaften beim Verdünnen des Reactionsgemisches mit Wasser nur zum kleinen Theil gefällt wird. Man erhält es beim Abstumpfen der Essigsäure mit Ammoniak in Form eines mennigrothen Niederschlages. Es wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit heissem Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisirt. Beim Erkalten krystallisirt es in schön hellrothen bei 179° schmelzenden Nadeln. Mit Säuren bildet es rothgefärbte Salze.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel

$$C_{18}H_{21}N_4O_2 . C_2H_3O.$$

	Ber. für $C_{20}H_{24}N_4O_3$	Gefunden
N	15.22	15.18 pCt.

Ein Versuch, das Trinitrodiäthylhydrochinon mit Paraphenylendiamin zu condensiren, ergab ein wenig befriedigendes Resultat; besser verlief die Reaction jedoch bei Anwendung von Monacetyl-Paraphenylendiamin.

Der entstehende Körper bildet gelbe seidenartige Nadeln, welche wenig in kaltem Alkohol, etwas leichter in heissem löslich sind. Schmelzpunkt 199°.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel:

$$C_6H(OC_2H_5)_2(NO_2)_2NHC_6H_4NHC_2H_3O.$$

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_4O_7$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	53.47	53.61	—	pCt.
H	4.95	5.50	—	»
N	13.86	—	14.06	»

Beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge wird merkwürdigerweise nicht die Acetylgruppe, sondern eine Aethylgruppe verseift, es entsteht ein Körper von sauren Eigenschaften, dessen Analyse zu der Formel: $(NO_2)_2 C_6H . OC_2H_5 . OH NH C_6H_4 NH C_2H_3O$ führte.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4O_7$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	51.06	50.76	—	pCt.
H	4.26	4.83	—	»
N	14.89	—	14.97	»

Der Körper bildet gelbbraune, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 206°.

Versucht man hier durch Einwirkung stärkerer Lauge eine Abspaltung der Acetylgruppe vorzunehmen, so findet eine gänzliche Spaltung des Moleküls statt. Man bewirkt diese Reaction am leichtesten durch Kochen der Substanz mit wässeriger 20 procentiger Kalilauge.

Die entstandene gelbe Lösung giebt mit Säure einen schmutziggelben Niederschlag, aus welchem durch Krystallisation aus Alkohol ein neuer Körper in gelben, bei 210° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Die Analyse dieser Substanz führte zu der Formel:

$$C_8H_8N_2O_6.$$

Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	39.34	39.82	—	—	pCt.
H	3.28	3.79	—	—	»
N	11.48	—	11.51	11.57	»

Es war hier somit der eingetretene Paraphenylendiaminrest wieder abgespalten, und das entstandene Product musste als ein Dinitroäthyltrioxybenzol von der Formel

$$C_6H(OH)_2OC_2H_5(NO_2)_2$$

angesehen werden.

Ein derartiger Körper wurde bereits von dem Einen von uns [1]) früher beschrieben. Er bildete sich aus dem Einwirkungsproduct von

[1]) R. Nietzki, Ann. Chem. Pharm. 215, 125.

Ammoniak auf Trinitrodiäthylhydrochinon durch Kochen mit Kalilauge. Dieses Ammoniakeinwirkungsproduct ist ein Diamidodinitrophenetol,

$$C_6H . OC_2H_5 . (NO_2)_2(NH_2)_2,$$

welches beim Kochen mit Kalilauge seine beiden Amidogruppen gegen Hydroxyle umtauscht.

Dieser Körper ist jedoch mit dem oben beschriebenen nicht identisch. Er zeigt einen sehr viel niedrigeren Schmelzpunkt (143°) und unterscheidet sich von diesem ferner durch das gänzliche Fehlen des starken Dichroïsmus seiner Krystalle. Jedenfalls ist hier die Stellung der Hydroxyl- und Nitrogruppen eine andere.

Trinitrodiäthylhydrochinon wurde ferner mit Dimethylmetaphenylendiamin und mit α-Naphtylamin condensirt.

Der mit ersterer Base erhaltene Körper bildet orangegelbe, in heissem Alkohol, Benzol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 106°.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$(NO_2)_2(C_2H_5O)_2C_6H\overset{1}{N}HC_6H_4\overset{3}{N}(CH_3)_2.$$

Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4O_6$		Gefunden I.	II.	
C	55.38	55.52	—	pCt.
H	5.64	6.13	—	»
N	14.36	—	14.34	»

Gleich seinem oben beschriebenen Isomeren besitzt dieser Körper schwach basische Eigenschaften.

Der durch Einwirkung von α-Naphtylamin entstehende Körper bildet gelbe, bei 128° schmelzende Nadeln.

Von dem gleichzeitig entstehenden α-Amidoazonaphtalin lässt er sich auf Grund seiner geringeren Löslichkeit in Alkohol leicht trennen.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$(OC_2H_5)_2(NO_2)_2C_6HN\overset{\alpha}{H}C_{10}H_7.$$

Berechnet		Gefunden I.	II.	
C	60.45	60.44	—	pCt.
H	4.79	5.30	—	»
N	10.58	—	10.80	»

Basel, Universitäts-Laboratorium.

610. W. Will: Ueber das Osazon der Oxybrenztraubensäure.

(Eingegangen am 6. November).

(Nachtrag).

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XXIV, 400) ist gezeigt worden, dass sich aus der Lösung, welche entsteht, wenn nitrirte Cellulose mit wässrigem Alkali behandelt wird, durch Phenylhydrazin ein Osazon gewinnen lässt, das sich als Osazon der Oxybrenztraubensäure $C_{15}H_{14}N_4O_2$ identificiren liess. Ich muss hier nachtragen, was ich damals übersehen hatte, dass dieser Körper identisch ist mit demjenigen, welcher bereits früher von E. Fischer (diese Berichte XX, 823) aus Dibrombrenztraubensäure dargestellt und von Nastvogel (Ann. Chem. Pharm. 248, 87) näher beschrieben worden ist.

Durch Einleiten von trockner Salzsäure in die alkoholische Lösung dieses Körpers wurde damals eine schön krystallisirte Substanz erhalten, welche in meiner früheren Arbeit als Aethyläther dieses Osazons angesprochen wurde. Die nähere Untersuchung derselben hat gezeigt, dass diese Annahme nicht zutreffend ist.

Sättigt man die äthylalkoholische Lösung des Osazons mit Salzsäure lässt die Lösung einen Tag stehen und dampft dann zur Trockne, so bleibt ein schwärzlicher Rückstand, welcher zum grössten Theile von verdünnter warmer Natronlauge leicht gelöst wird. Aus der filtrirten Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure gelbe Krystalle, welche sich durch Wiederholung dieses Verfahrens und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen lassen. So gewinnt man den Körper in schönen, rothgelben, feinverzweigten Nadeln. Seine Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}N_4O$.

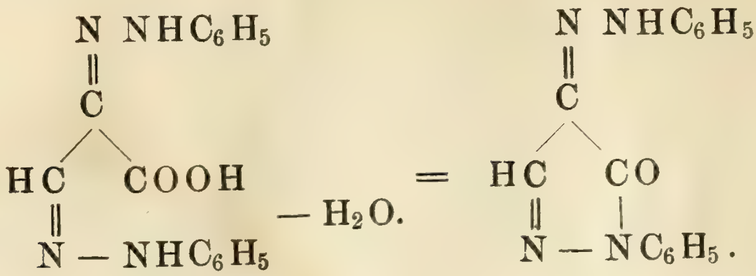
	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C_{15}	68.18	—	68.72	67.59	pCt.
H_{12}	4.54	—	4.78	4.79	»
N_4	21.22	21.53	—	—	»
O	6.06	—	—	—	»
	100.00				

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Beckmann's Siedemethode ausgeführt ergab.

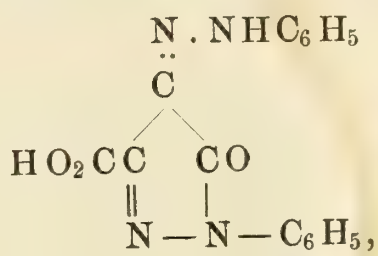
Berechnet Mol. Gew. $C_{15}H_{12}N_4O$. = 264.

Lösungsmittel g	Substanz g	Beobachtete Erhöhung	Gefundenes Mol. Gew.	Abweichung vom normalen in pCt.
59.60	6.5977	9.06	216.5	— 18.0
52.60	1.2127	0.11	240.5	— 8.8

Der Körper ist also entstanden aus dem Osazon durch Austritt von Wasser.



Es ist derselbe Körper welchen Knorr (diese Berichte XXI, 1201) aus Fischer-Nastvogel's Osazon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhielt und welcher wahrscheinlich auch entsteht (siehe dortselbst) wenn die Phenylhydrazinketophenylpyrazoloncarbonsäure



vorsichtig auf ihren Schmelzpunkt erhitzt wird.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Chloroform, beim Erwärmen auch in verdünnten Alkalien und Ammoniak. In kleinen Mengen sublimirt die Verbindung bei vorsichtigem Erhitzen. Die alkalische Lösung färbt Wolle und Seide schön gelb.

Auffallend ist ein Unterschied in dem Verhalten des Osazons der Oxybrenztraubensäure im Vergleich mit analog zusammengesetzten Körpern, welche von Knorr [1]) näher untersucht sind.

Die Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure $CH_3 - C(N_2HC_6H_5) - C(N_2HC_6H_5) - COOH$ liefert beim Eingiessen der wässrigen Lösung ihres Natronsalzes in verdünnte Essigsäure direkt das entsprechende Pyrazolon, (die Methylverbindung des oben beschriebenen). Dies löst sich beim Kochen in Natronlauge wieder auf, wahrscheinlich unter Rückbildung des Natronsalzes der Säure. In gleicher Weise bildet Diphenylhydrazindioxyweinsäure das entsprechende Anhydrid oder Pyrazolon schon beim Eintragen in wässrige Säuren oder beim Umkrystallisiren aus Eisessig. Dies ist bei dem Osazon der Oxybrenztraubensäure nicht der Fall. Wird die alkalische Lösung derselben angesäuert, so fällt nicht das Anhydrid, sondern die unveränderte bei 205° schmelzende Säure und die Löslichkeit des nach oben beschriebener Methode aus der Säure erhaltenen Pyrazolons beruht nicht darauf,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 137 u. f. S.

dass sich in alkalischer Lösung das Natronsalz der Säure zurückbildet. Das Natronsalz, welches bei der Lösung des Pyrazolons in Natronlauge sich bildet, ist nicht identisch mit dem Natronsalz der Säure (des Osazons). Dieses letztere Natronsalz des Osazons der Oxybrenztraubensäure hat schon Nastvogel (l. c.) dargestellt. Es lässt sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen und schmilzt etwa bei 231°. Das Natronsalz, des entsprechenden Anhydrids, des Pyrazolons erhält man durch Fällen der alkalischen Lösung mit concentrirter Natronlauge. Es bildet feine gelbe Nadeln, welche sich erst bei 300° verändern und dann unter Zersetzung schmelzen. Sie lassen sich nicht umkrystallisiren, lösen sich sehr leicht in Wasser und aus dieser Lösung wird durch Säuren nicht das Osazon der Oxybrenztraubensäure, sondern das bei 150° schmelzende Pyrazolon gefällt.

Leicht rein darstellen lässt sich ein Silbersalz dieses Pyrazolons, in welchem ein Atom Silber an Stelle von Wasserstoff getreten ist. Es entsteht, wenn man alkoholische Lösungen des Körpers mit alkoholischer Silbernitratlösung und alkoholischem Ammoniak erhitzt bis zur völligen Austreibung des Ammoniaks.

Beim Erkalten scheiden sich rothgelbe Blättchen aus, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind, bei 206° braun werden und etwa bei 215° schmelzen.

Analyse:

Ber. für $C_{15}H_{11}AgN_4O$		Gefunden I.	Gefunden II.	
Ag	29.05	28.81	29.13	pCt.

Es wurde versucht die Zersetzungsprodukte, welche bei der trockenen Destillation des Silbersalzes entstehen, näher zu charakterisiren. Es tritt hierbei Schwarzfärbung, Geruch nach Isonitril auf, dann Bläusäure, Ammoniak und es destillirt ein farbloses neutrales Oel, das Krystalle absetzt, die nach der Reinigung durch Krystallisation aus Alkohol bei etwa 233° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab: 15.08 pCt. Stickstoff.

Eine weitere Untersuchung war vorläufig nicht möglich.

Da die Methode der Behandlung des Osazons in alkoholischer Lösung mit Salzsäure den zur näheren Charakterisirung des Osazons gewünschten Aethyläther nicht ergeben wollte, so wurde versucht, diese Verbindung aus der alkoholischen Lösung des Osazons mit Jodmethyl und Alkali darzustellen. Man erhält dann eine Verbindung, welche unlöslich in Wasser ist, sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren lässt und ganz rein zu erhalten ist, wenn man die Benzollösung mit Ligroïn fällt. Dann bildet sie ein gelbes krystallinisches Pulver, welches, unter dem Mikroskop beobachtet, in feinen rechtwinklig sich durchkreuzenden Nadeln erscheint, bei 222—223° schmilzt und unlöslich ist in Alkalien und verdünnten Säuren.

Die Analyse ergab die für den erwarteten Aethyläther berechneten Zahlen.

Ber. für $C_{12}H_{18}N_4O_2$		Gefunden I	Gefunden II.	
C_{12}	65.81	65.83	—	pCt.
H_{18}	5.81	5.91	—	»
N_4	18.06	—	18.23	»
O_2	10.82	—	—	»

Auffallend ist, dass der Schmelzpunkt des Esters um circa 20° höher liegt, als der der zugehörigen Säure, was sich aber wohl durch den Umstand erklärt, dass die Säure bei der niedrigeren Temperatur unter Zersetzung schmilzt, während der Ester wohl etwas beständiger ist. Die Identität des letzteren wurde unzweifelhaft ferner durch Rückbildung in das Osazon mit Hülfe von alkoholischem Kali resp. in das zugehörige Pyrazolon festgestellt.

611. Alb. Vesterberg: Kohlenwasserstoffe des α- und β-Amyrins.

(Eingegangen am 27. November.)

Wie früher erwähnt[1]), geben α- und β-Amyrin mit Phosphorpentachlorid die rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffe Dextro-α- und β-Amyrilen, $C_{30}H_{48}$, und α-Amyrin mit Phosphorpentoxyd das isomere aber linksdrehende Lävo-α-amyrilen. Versuche mit anderen wasserentziehenden Mitteln haben keine fassbaren Producte gegeben.

Das von diesen Körper vorher Mitgetheilte mag mit diesem Aufsatze etwas ergänzt werden.

Dextro-α-amyrilen[2]), $C_{30}H_{48}$, ist auch in Eisessig schwer löslich, leicht aber in Ligroïn und Benzol. Es siedet erst bei hoher Temperatur und beginnt wie mehrere andere hochmoleculare Kohlenwasserstoffe (Polyterpene wie Kautschuk etc.) schon beim Siedepunkte sich zu zersetzen.

Das Moleculargewicht hat Hr. R. Mauzelius nach Raoult's Gefriermethode in Benzollösung zu 398 gefunden (berechnet für $C_{30}H_{48}$: 408).

---

[1]) Diese Berichte XX, 1244—1245 und XXIII, 3188.

[2]) Diesen Kohlenwasserstoff habe ich anfänglich nur α-Amyrilen genannt; das seither dargestellte Lävo-α-amyrilen hat nun das Präfix Dextro- nothwendig gemacht.

Eine ausführliche Beschreibung der krystallographischen und optischen Eigenschaften des Dextro-α-amyrilens von Hrn. H. Bäckström in Stockholm findet sich in der Zeitschrift für Krystallogr. Bd. 14, S. 545.

Lävo-α-amyrilen, $C_{30}H_{48}$. α-Amyrin wurde durch gelinde Erhitzung in Benzol gelöst und ein Ueberschuss von Phosphorpentoxyd unter Umschwenken zugesetzt. Die Lösung erstarrte dabei bald zu einer kirschrothen Gallerte. Nach einige Tage langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Phosphorsäure durch Wasser entfernt und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen. Es schied sich dann eine geringe Menge prismatischer Krystalle aus, die in einer zähen Masse eingeschlossen waren. Diese konnte durch Aether entfernt und die Krystalle durch Umkrystallisiren aus heisser Benzol- oder Ligroïnlösung gereingt werden, bis sie constant bei 193—194° schmolzen.

Analyse (von nicht völlig gereinigtem Materiale):

	Gefunden	Berechnet
C	86.74	88.24 pCt.
H	12.24	11.76 «
	98.98	100.00 pCt.

Der Kohlenwasserstoff ist in Aether schwer löslich, leichter in heissem Ligroïn, noch leichter in heissem Benzol; bei +5° dagegen löst sich nach einer Beobachtung von Hrn. R. Mauzelius 1 Theil Lävo-α-amyrilen erst in 59 Theilen Benzol.

Das Moleculargewicht des Lävo-α-amyrilens fand Hr. R. Mauzelius auf dieselbe Weise wie bei Dextro-α-amyrilen zu 391 (berechnet 408).

Hr. H. von Koch zu Stockholm fand den Kohlenwasserstoff linksdrehend und $[\alpha]_D = -104.9^0$ (0.1829 g in 21 ccm Benzol).

Von der Krystallform des Lävo-α-amyrilens hat Herr Helge Bäckström Folgendes mitgetheilt:

»Rhombische, nach der Verticalaxe ausgezogene Krystalle.

Axenverhältniss (im Mittel):

$$a : b : c = 0.789 : 1 : 0.505.$$

Auftretende Flächen: (010) $\infty \breve{P} \infty$; (110) ∞P; (210) $\infty \bar{P} 2$; (101) $\bar{P} \infty$, untergeordnet auch (011) $\breve{P} \infty$.

	Gemessen	Berechnet
(010) : (110)	51° 49′	51° 44′
: (210)	68° 24′	68° 28′
(101) : ($\bar{1}$01)	65° 3′	65° 15′
(011) : (0$\bar{1}$1)	54° 0′	53° 35′

Die Krystalle erlaubten keine genaueren Messungen.«

Bemerkenswerth ist, dass die Länge der α-Axe beim Lävo-α-amyrilen fast in der Mitte liegt zwischen den entsprechenden Axenlängen des Dextro-α- und β-Amyrilens: gefunden 0.789, berechnet 0.792.

β-Amyrilen, $C_{30}H_{48}$,

ist fast unlöslich in Alkohol und Eisessig; in Aether bedeutend, in Ligroïn und Benzol merkbar schwerer löslich als Dextro-α-amyrilen.

Das Moleculargewicht des β-Amyrilens fand Hr. R. Mauzelius auf dieselbe Weise wie bei Dextro-α-amyrilen im Mittel von zwei Versuchen zu 401 (berechnet 408).

Hrn. Helge Bäckström's ausführliche optisch-krystallographische Untersuchung des β-Amyrilens ist in der Zeitschrift für Krystallogr. Bd. 14 S. 549 mitgetheilt.

---

612. Alb. Vesterberg: Oxydationsproducte des α- und β-Amyrins.

(Eingegangen am 27. November.)

1. Oxydation der freien Amyrine.

Wenn α- oder β-Amyrin[1]) in Eisessig gelöst mit Chromsäure oxydirt wird, so erhält man als hauptsächlichstes Reactionsproduct die entsprechenden Ketone (Aldehyde?), α- und β-Amyron. Indessen bilden sich auch andere Producte (darunter auch Säuren), welche die Reinigung der Amyrone sehr erschweren.

α-Amyron, $C_{30}H_{48}O + H_2O$. 5 g α-Amyrin wird in 15 ccm warmem Eisessig gelöst und mit 1.8 g krystallisirter Chromsäure in kleinen Portionen versetzt. Die Reaction ist anfangs sehr lebhaft; sobald sie nachlässt, wird $^1/_2$ Stunde gekocht. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Masse von kleinen Krystallblättchen, die durch Lösen in Aetheralkohol und freiwilliges Verdunsten gereinigt werden können. Auch kann die Verbindung aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig umkrystallisirt werden, wobei man sie in Gestalt von grossen, tafelförmigen Krystallen mit rhombischen Umrissen erhält. Sie scheint gleich Cholesterin, Lactucerol u. a. derartigen Substanzen 1 Mol. Wasser zu enthalten. Sie löst sich leicht in Aether, warmem Benzol und warmem Eisessig, ziemlich schwer in

---

[1]) Diese Berichte XX, 1242 und XXIII, 3186.

kaltem Benzol und kaltem Eisessig wie in Petroleumäther, noch schwerer in Alkohol. Der Schmelzpunkt wurde bei 125—130° gefunden, war aber nie völlig glatt.

Analyse:

I. und II. beziehen sich auf wasserfreie, III.—V. auf wasserhaltige Substanz, und zwar war III. und IV. exsiccator-, V. aber lufttrocken; die Wasserbestimmung in IV. wurde bei 100°, in V. bei 125° gemacht.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{30}H_{48}O$
C	84.45	83.95	84.91 pCt.
H	11.76	11.66	11.32 »

	Gefunden III.	Gefunden IV.	Gefunden V.	Ber. für $C_{30}H_{48}O + H_2O$
C	82.24	—	—	81.45 pCt.
H	12.01	—	—	4.07 »
H_2O	3.41	3.72	4.07	— »

Die Substanz scheint also, wie auch nach dem Schmelzpunkte zu vermuthen war, nicht völlig rein gewesen zu sein. Dass sie aber dennoch der Hauptsache nach α-Amyron gewesen ist, geht aus ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin deutlich hervor:

α-Amyronoxim, $C_{30}H_{48}NOH$. α-Amyron wurde, in Aetheralkohol gelöst, mit einem Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat und conc. Sodalösung in berechneter Menge versetzt. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen, nadelförmigen Krystalle konnten durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht völlig rein erhalten werden. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 233—234°. Löst sich leicht in warmem Benzol, schwer in Alkohol und Aether; nicht in Petroleumäther, auch nicht in Kalilauge.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	3.37	3.19 pCt.

β-Amyron, $C_{30}H_{48}O$, wird wie α-Amyron gewonnen, nur muss man etwas mehr Eisessig (20 ccm) verwenden. Schwer zu reinigen, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln wurde jedoch ein ziemlich reines Product erhalten. Warzenförmige Aggregate von kleinen Prismen, die bei 178—180° schmelzen und in Chloroform sehr leicht, in Aether und Benzol leicht, in Eisessig ziemlich leicht, in Ligroïn ziemlich schwer und in Alkohol noch schwerer löslich sind.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	85.01	84.91 pCt.
H	11.58	11.32 »

β-Amyronacetoxim, $C_{30}H_{48}NOH$. β-Amyron, in Aether gelöst, wird mit conc. Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda versetzt und so viel Alkohol zugefügt, dass eine klare Lösung entsteht. Nach einigen Tagen wird der Aether abgedunstet und die ausgeschiedenen Krystalle aus Benzol umkrystallisirt. Die Verbindung wird so leicht erhalten in Gestalt von dünnen, etwas langgestreckten, zugespitzten Blättern, die unter Gasentwicklung bei 262—263° schmelzen. Sie ist unlöslich in Alkohol, löst sich schwer in Ligroïn, ziemlich schwer in Aether, ziemlich leicht in warmem Benzol.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	3.15	3.19 pCt.

2. Oxydation der Amyrinacetate.

Da die zu 3—4 pCt. im Elemiharz vorkommende, krystallisirende Elemisäure anfangs als eine Amyrincarbonsäure zusammengesetzt zu sein schien[1]), so suchte ich durch Oxydation von α-Amyrinacetat zu einer mit dieser Säure isomeren oder identischen Harzsäure zu gelangen. Indessen verlief die Reaction (bei Verwendung von Chromsäure) eigenthümlicher Weise und zwar fast glatt nach folgendem Schema:

$$C_{30}H_{49} . C_2H_3O_2 + O_2 = C_{30}H_{47}O . C_2H_3O_2 + H_2O.$$

Das Reactionsproduct ist folglich als Acetat eines Oxy-α-amyrins aufzufassen. Durch Verseifung desselben erhält man:

Oxy-α-amyrin, $C_{30}H_{47}O . OH + 2H_2O$.

Zur Darstellung desselben wird 1 Theil des reinen, fein gepulverten Acetates mit $^1/_5$ Theile gepulvertem Kalihydrat und wenigstens 30 Theilen möglichst wasserfreiem Alkohol unter Rückfluss gekocht, bis alles gelöst ist. Nach Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand durch Lösen in warmem Benzol und Ausfällung durch Petroleumäther gereinigt. Nadelförmige Krystalle, die bei 207—208° schmelzen und in Benzol, Aether und Alkohol leicht, in Petroleumäther nicht löslich sind. Die zwei Moleküle Krystallwasser gehen bei 100° langsam aber ziemlich vollständig weg.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{48}O_2$	Gefunden		Berechnet f. $C_{30}H_{48}O_2+2H_2O$	
C	81.07	81.82	—	—	—	pCt.
H	11.36	10.91	—	—	—	»
H_2O	—	—	7.02	7.20	7.56	»

[1]) Diese Ansicht hat sich indessen nachher als unvereinbar mit einer näheren Untersuchung dieser Säure und ihrer Salze gezeigt.

Oxy-α-amyrin ist rechtsdrehend. Hr. Aron Svensson hat für Benzollösung (1.653 g wasserfreier Substanz in 100 ccm Lösung) bei 15.5° $[\alpha]_D = +108.6°$ gefunden.

Die concentrirten Lösungen des Oxy-α-amyrins in warmem Alkohol oder Benzol erstarren, wie diejenigen des Brom-β-amyrins[1], beim Erkalten zu einer Gallerte, obgleich die Verbindung durch Fällen der Benzollösung mit Petroleumäther krystallisirt zu erhalten ist. Ein ähnliches Verhalten zeigen wie bekannt Schulze's Isocholesterin und Hesse's β-Lactucerol wie auch, nach den Untersuchungen Pawlewsky's[2], Paraffin in Benzol und anderen Lösungsmitteln. Vielleicht hängt dieses Verhalten davon ab, dass diese Verbindungen, wie Pawlewsky am Paraffin gezeigt hat, in den genannten Lösungen ein höheres Moleculargewicht besitzen wie in den Lösungen, aus welchen sie krystallisiren können.

Oxy-α-amyrinacetat, $C_{30}H_{47}O \cdot C_2H_3O_2$.

20 g feingevulvertes α-Amyrinacetat wird unter Rückfluss mit 250 ccm wasserfreiem Eisessig und 8—9 g krystallisirter Chromsäure gekocht, bis Alles gelöst ist. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einer Masse von schönen, centimetergrossen Blättern, die um 270° schmelzen und 70—80 pCt. des Rohmaterials ausmachen. Durch Umkrystallisiren aus Benzol kann der Schmelzpunkt bis 278° erhöht werden. Die Verbindung ist fast unlöslich in Alkohol, Ligroïn und Aether, etwas mehr löslich in Eisessig, wenigstens in der Wärme, leicht in warmem Benzol. Aus Eisessig krystallisirt sie als dünne Blätter, aus Benzol als spaltbare, sechsseitige Tafeln vom Aussehen des α-Amyrinacetats.

Analyse:

	Gefunden			Berechnet
C	79.21	79.49	79.40	79.67 pCt.
H	10.41	—	10.67	10.37 »

	Gefunden	Berechnet
»Verseifungsäquivalent«[3]	496	482 »

Ueber die Krystallform des Oxy-α-amyrinacetats hat Herr Helge Bäckström mitgetheilt:

Krystallsystem: rhombisch, sfenoïdisch-hemiëdrisch.

Axenverhältniss: a : b : c = 0.6845 : 1 : 1.2538.

---

[1] Diese Berichte XXIII, 3190.
[2] Diese Berichte XXIII, 327.
[3] Diese Berichte XXIII, 3187.

Hauptwinkel:

110 : 010	55° 36½′
021 : 001	68° 15½′
$1\bar{1}1$: 001	65° 42½′
$1\bar{1}1$: $1\bar{1}0$	24° 16′

β-Amyrinacetat verhält sich allem Anschein nach bei der Oxydation mit Chromsäure wie die α-Verbindung. Es ist mir indessen nicht gelungen, das im Vergleich mit Oxy-α-acetat leichter lösliche Oxy-β-acetat völlig frei von unverändertem β-Amyrinacetat zu bekommen.

Zum Charakter des Sauerstoffatoms im Oxy-α-amyrin.

Das bei der Oxydation des α-Amyrinacetates aufgenommene Sauerstoffatom kann darin nicht als Hydroxyl enthalten sein; denn das Oxy-α- amyrinacetat, $C_{30}H_{47}O \cdot C_2H_3O_2$, konnte, ohne verändert zu werden, mit einem Ueberschuss von Acetanhydrid in verschlossenenen Röhren mehrere Stunden bei 160—175° erhitzt werden. Auch Versuche Oxy-α-amyrin sowie dessen Acetat mit Hydroxylamin zu behandeln ergaben ein negatives Resultat. Ebenso wenig konnte Oxy-α-amyrinacetat durch Behandeln seiner kochenden Lösung in Eisessig mit Chlorwasserstoff zersetzt werden. Das betreffende Sauerstoffatom scheint also weder wie in Ketonen (als $=CO$) noch wie in den gewöhnlichen Alkylenoxyden (als $-\underset{|}{C}H-nCH_2-\underset{|}{C}H-$)

$$\underbrace{\qquad\qquad O \qquad\qquad}$$

gebunden zu sein. Möglicherweise ist seine Bindung mit derjenigen des Sauerstoffatoms in Furfuran, Pyron, Cineol, $C_{10}H_{18}O$[1]), oder Pinol, $C_{10}H_{16}O$[2]), zu vergleichen.

Sehr bemerkenswerth ist, dass Schrötter durch Oxydation von Borneolacetat[3]), $C_{10}H_{17} \cdot C_2H_3O_2$, in Eisessiglösung mit Chromsäure und Verseifung des zuerst erhaltenen Acetates zu einer mit Oxy-α-myrin ganz analogen Verbindung, dem sogenannten Oxyisocampher, $C_{10}H_{15}O \cdot OH$, gekommen ist. Schrötter schreibt dem auf diese Weise aufgenommenen Sauerstoffatome eine »campherartige« Bindung zu. Es ist aber dieses interessante Campherderivat einer näheren Untersuchung bedürftig.

Ebenso wäre es von grossem Interesse, das Verhalten von Cholesterinacetaten und Acetaten anderer einwerthigen Alkohole beim Oxydiren mit Chromsäure in Eisessiglösung zu prüfen. Leider habe ich jetzt zu derartigen Untersuchungen keine Zeit.

In Zusammenhang hiermit sei bemerkt, dass mit den Amyrinen verwandte Alkohole im Pflanzenreiche recht häufig vorzukommen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **225**, 314 und diese Berichte XXI, 461.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **253**, 252. [3]) Monatsh. f. Chem. 2, 226.

scheinen. Zum Beispiel: Phytosterin, Cambosterin u. a. dem thierischen Cholesterin nahestehende Körper; weiter α- und β-Lactucerol (in deutschem Lactucarium), Sycocerylalkohol (im Harze von Ficus rubiginosa, Hydrocarotin (in Möhren und Angelicawurzel), Quebrachol (in Quebrachorinde), Cupreol, Cinchol und Cholestol (in Chinarinden), Ilicylalkohol, Mokylalkohol und »Alkohol ilicique«[1]) (in Vogelleim von Ilex integra und S. Aquifolium)[2]). Auf die Beziehungen zwischen den Amyrinen und Lupeol, $C_{26}H_{42}O$, (in Samenschalen von Lupinus luteus) hat schon A. Likiernik[3]) aufmerksam gemacht.

Die Verwandtschaft der Amyrine mit mehreren der erwähnten Körper wie mit dem thierischen Cholesterin und den Terpenen[4]) zeigt sich unter Anderem in ihrem Verhalten zu:

Liebermann's Cholesterinreagens (Acetanhydrid und concentrirte Schwefelsäure)[5]). Fast alle Amyrinderivate geben hiermit stark und schön gefärbte Lösungen, und zwar die Bromderivate fast blaue, die übrigen mehr violett- oder purpurrothe. Am besten gelingt die Reaction, wenn man nach Burchard's[6]) Vorschlag die Substanz erst in Chloroform löst und folgendermassen verfährt: Etwa 1 mg wird in einigen Tropfen Chloroform gelöst, 5—10 Tropfen Essigsäureanhydrid und dann 1—2 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Bisweilen tritt die Färbung leichter und schöner hervor, wenn man die Gemenge sehr gelinde erwärmt. Stärkere Erhitzung zerstört wieder die Farbe.

Nur Lävo-α-amyrilen[7]) unterscheidet sich bei dieser Reaction von den übrigen Amyrinderivaten, indem es eine gelbliche oder höchstens schwach rosenrothe Lösung giebt. Noch mehr tritt dieser Unterschied hervor, wenn man den Chloroformzusatz unterlässt und die Substanz direct mit Acetanhydrid und concentrirter Schwefelsäure behandelt. Lävo-α-amyrilen färbt dann die Lösung kaum oder nur gelblich, während Dextro-α- und β-Amyrilen, α- und β-Amyrin, die Brom- und Oxyamyrine, wie die Amyrone auch dann ihre gewöhnlichen Farben hervorbringen. Aber zu bemerken ist, dass auch die Ester der Amyrine wie diejenigen der Brom- und Oxyamyrine bedeutend schwächer färben, wenn Chloroform nicht zugesetzt wird, weil sie, gleich Lävo-α-amyrilen, in Acetanhydrid nur spärlich löslich sind.

---

[1]) Bull. de la soc. chim. 42, 150.

[2]) Ueber die bis zum Anfang von 1890 bekannten Derivate dieser Körper findet sich in meiner schwedischen Abhandlung (vergleiche diese Berichte XXIII, 3186) eine Tabelle.

[3]) Diese Berichte XXIV, 2709 und 183.

[4]) Vergl. diese Berichte XX, 1246.

[5]) Diese Berichte XVIII, 1804.

[6]) Zeitschr. f. physiol. Chemie XIV, 494.

[7]) Siehe vorstehende Mittheilung.

Zuletzt mögen des Vergleichs wegen alle bisher beschriebenen Derivate des α- und β-Amyrins in einer Tabelle zusammengefasst werden.

	α	β
Schmelzpunkt und Aussehen der freien Amyrine	181—181.5° Feine Nadeln	193—194° Feine Nadeln
Löslichkeit in Alkohol (von 98.3 pCt. Richter) bei 19—19.5° C. . .	1 + 21.36	1 + 36.44
Opt. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D = + 91.6^0$	$[\alpha]_D = + 99.8^0$
Schmelzpunkt und Aussehen der Acetate	221° Tafeln	236° Prismen
Opt. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D = + 77.0^0$	$[\alpha]_D = + 78.6^0$
Schmelzpunkt und Aussehen der Benzoate	192° Nadeln oder platte Prismen	230° Blätter
Schmelzpunk und Aussehen der Bromamyrine, $C_{30}H_{48}Br.OH$	177—178° Feine Nadeln	182—186°? Gelatinirend
Opt. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D = + 72.8^0$	
Schmelzpunkt und Aussehen der Bromamyrinacetate, $C_{30}H_{48}Br.C_2H_3O_2$	268° Tafeln oder platte Prismen	238° Prismen
Schmelzpunkt der mit PCl_5 erhaltenen Kohlenwasserstoffe, $C_{30}H_{48}$	135°	175—178°
Opt. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D = + 109.5^0$	$[\alpha]_D = + 111.3^0$
Krystallsystem	Rhombisch (sfenoïdische Hemiëdrie)	Rhombisch (sfenoïdische Hemiëdrie?)
a : b : c	0.66733 : 1 : 0.40489	0.91655 : 1 : 0.54032
Schmelzpunkt des mit P_2O_5 erhaltenen Kohlenwasserstoffes, $C_{30}H_{48}$	193—194°	
Opt. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D = - 104.9^0$	
Krystallsystem	Rhombisch	
a : b : c	0.789 : 1 : 0.505	

	α	β
Schmelzpunkt der Amyrone, $C_{30}H_{48}O$	Um 125—130°	178—180°
Krystallwasser	H_2O	0
Schmelzpunkt und Aussehen der Amyronoxime, $C_{30}H_{48}NOH$.	233—234° Nadeln	252—263° Blätter
Schmelzpunkt des Oxyamyrins, $C_{30}H_{47}O.OH$	207—208°	
Opt. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D = + 108.6°$	
Schmelzpunkt des Oxyamyrinacetats, $C_{30}H_{47}O.C_2H_3O$ . .	278°	240°?
Krystallsystem	Rhombisch (sfenoïdische Hemiëdrie)	
a : b : c	0.6845 : 1 : 1.2538	

Wie man sieht, sind die Schmelzpunkte der β-Derivate fast durchgehend 8—50° höher als diejenigen der α-Derivate. Nur die Bromamyrinacetate und vielleicht die Oxyamyrinacetate scheinen eine Ausnahme zu machen. Ferner sind sowohl die α- wie die β-Derivate rechtsdrehend; nur das mit Phosphorsäureanhydrid erhaltene Läva-α-amyrilen bildet hier eine Ausnahme. $[\alpha]_D$ wechselt zwischen + 72° und + 112° und zwar regelmässig 1—8° höher für β- wie für α-Derivate.

613. Henry E. Roscoe und Frank Scudder: Notiz über Einwirkung von Wassergas auf Eisen[1]).

(Eingegangen am 27. November.)

Im Verlaufe von Versuchen über die Verwendung von Wassergas zu Leuchtzwecken bei Fahnehjelmbrennern wurde gelegentlich bemerkt, dass auf dem Magnesiaring nach einigen Stunden ein Niederschlag von Eisenoxyd sich bildete, der die Leuchtkraft beträchtlich verminderte.

[1]) Der Chemical Society zu London mitgetheilt am 5. November 1891.

Der erste Gedanke war, dass das Eisen von den Staubtheilen herrühre, die in der Atmosphäre von Stahlwerken — wo diese Versuche ausgeführt wurden — vorhanden sind. Eine genauere Untersuchung der Brenner zeigte aber, dass der Eisenanflug »korallenartig« war und also nicht vom Staube der Atmosphäre, sondern aus dem Gase selbst herrühren musste. Um festzustellen, ob das Eisen in gasförmigem Zustande oder in feinen, festen Theilchen im Gase mitgeführt wurde, ward das Gas durch mehrere dichte Wattepfropfen filtrirt; aber nach 4—5 Stunden zeigte sich ein gleicher Niederschlag, so dass im Wassergas eine flüchtige Eisenverbindung enthalten sein musste.

Diese Thatsachen, wenngleich nicht uninteressant, bewiesen nur, dass die Menge der flüchtigen Eisenverbindung äusserst gering war, und gaben keine Hoffnung, zur Analyse genügendes Material zu erhalten. Es war aber selbst in diesen kleinen Mengen das Auftreten von Eisen als ein schwer wiegendes Hinderniss gegen eine technische Verwendung des Wassergases als Leuchtgas zu betrachten, und die Frage nach der Bildung ebenso wie nach der Entfernung der Verbindung gewann praktisches Interesse.

Im Verlauf von Versuchen, die zu einem anderen Zwecke angestellt waren, wurde Wassergas in Stahlcylindern bei 8 Atmosphären comprimirt; als die Cylinder unmittelbar nach dem Comprimiren geöffnet wurden, konnte man keine sichtbare Aenderung in der Flammenfärbung oder in der im Gase enthaltenen Eisenmenge bemerken. Nachdem das Gas dagegen ungefähr einen Monat in den Cylindern comprimirt gewesen, zeigte sich die Flamme des Brenners hell leuchtend und bedeckte den Fahnehjelmkamm sofort mit einem gelblichrothen Ueberzug von Eisenoxyd; es war also eine weit grössere Menge Eisen in dem aufbewahrten, als in dem ursprünglich comprimirten Gase enthalten.

Liess man eine kleine Menge des Gases durch eine von aussen durch einen Bunsenbrenner erhitzte Verbrennungsröhre streichen, so bildete sich rasch ein starker, tiefschwarzer Spiegel, welcher bei der Analyse als metallisches Eisen, frei von Kohle, Arsen und Antimon sich herausstellte.

Die Flamme blieb jedoch noch immer stark leuchtend, indem metallische Eisentheilchen mit hellem Glanze in ihr brannten, während ein schwarzer Metallspiegel oder ein Eisenoxydspiegel sich auf einer Porcellanplatte, je nach der Höhe, in der sie in die Flamme gehalten wurde, absetzten. Schaltete man einen Wattepfropfen zwischen dem erhitzten Theile des Rohres und dem Brenner ein, so wurde die Flamme sofort nichtleuchtend, und in wenigen Secunden war die Watte auf der dem erhitzten Theile der Röhre zugewandten Seite schwarz; in kurzer Zeit zeigte sich der ganze Pfropfen mit fein ver-

theiltem Metall tief durchsetzt. Es war somit klar, dass unter einem Drucke von 8 Atmosphären das im Wassergas enthaltene Kohlenoxyd (etwa 39 Procent seines Volumens) metallisches Eisen bei gewöhnlicher Temperatur langsam angriff.

In einer vorläufigen Bestimmung, wo etwa 30 Liter Gas in einer halben Stunde verbrannt wurden, betrug das Gewicht des als Spiegel niedergeschlagenen metallischen Eisens 0.0322 g, während die auf der Baumwolle gefundene Menge 0.0406 g war; im Ganzen waren also 0.0728 g Eisen abgeschieden worden, entsprechend 2.4 mg. pro Liter.

Wenn auch die Verbindung, die ohne Zweifel das Eisenkohlenoxyd von Mond und Quincke[1]) ist, nur in geringer Menge vorhanden ist, so gelang es doch zu beweisen, dass sie leicht verflüssigt werden kann. Das Gas wurde durch eine Röhre mit Watte und dann in eine U-Röhre, die von einer Salz- und Eismischung umgeben war, geleitet; es condensirten sich einige Tropfen einer trüben Flüssigkeit, die durch wenige Tropfen Salzsäure klar wurden und mit Ferrocyankalium eine tiefblaue Färbung gaben.

In kurzer Zeit hoffen wir eine eingehendere Mittheilung geben zu können über die Ursachen des gelegentlichen Auftretens der flüchtigen Eisenverbindung im Wassergas und über die Erforschung seiner Eigenschaften und Zusammensetzung. Auch der Einwirkung des Wassergases auf andere Metalle werden wir unsere Aufmerksamkeit zuwenden.

---

614. Christian Göttig: Ueber einen isomeren Dichlorhydrinester der Metaoxybenzoësäure.

(Eingegangen am 28. November.)

Durch Einwirkung von Salzsäure auf eine concentrirte Lösung der Metaoxybenzoësäure in Glycerin entsteht neben dem kürzlich[2]) beschriebenen Metaoxybenzoësäure-β-dichlorhydrinester eine bräunliche, fettartige Substanz, deren Menge mit steigender Einwirkungstemperatur wächst und welche in der Hauptsache aus einem in Alkohol, Aether und Benzol löslichen, in kaltem Wasser unlöslichen, isomeren optisch inactiven Ester, $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO\,.\,OC_3H_5Cl_2 \end{cases}$, besteht.

---

[1]) L. Mond und F. Quincke, diese Berichte XXIV, 2248.

[2]) Diese Berichte XXIV, 2741.

Derselbe wird durch Kochen mit Wasser löslich und geht aus diesem Lösungsmittel in die früher beschriebene nicht fettartige Modification über.

Zur Gewinnung dieses Esters wurde eine Lösung von Metaoxybenzoësäure in Glycerin bei relativ niedriger und auch bei hoher Temperatur mit Salzsäuregas gesättigt und das Mengenverhältniss der beiden obenerwähnten entstehenden Producte, welche sich leicht trennen lassen, festgestellt, wie folgt:

a) 5 g Metaoxybenzoësäure in 40 g Glycerin gelöst und bei 60 bis 65° C. $2^1/_2$ Stunde mit Salzsäuregas behandelt, lieferten nach längerem Stehen und Zusatz von Wasser:

2.9314 g des krystallisirten Esters,
6.2640 g des fettartigen Esters

9.1954 g.

b) 5 g Metaoxybenzoësäure in derselben Weise bei 120 bis 140° C. behandelt, ergaben:

1.3617 g des krystallisirten Esters,
7.7691 g des fettartigen Esters

9.0308 g.

Die fettartige Substanz wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether etc. behandelt, woraus sich zumeist warzenförmige bräunliche Aggregate abschieden, welche ihren Habitus auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren in der Regel nicht änderten.

Eine dreimal mit 100 procentigem Alkohol umkrystallisirte, zwischen Fliesspapier abgepresste und im Exsiccator über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknete Quantität der Substanz wurde untersucht.

Die von Hrn. Professor Neesen gütigst unternommene optische Prüfung ergab, dass diese, wie auch die früher beschriebene Substanz, optisch inactiv ist.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 76 und 79° C. Die Verbrennung, welche mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Silber, sowie die Chlorbestimmung, die nach der Methode von Carius ausgeführt wurde, ergaben nachstehende Resultate, welche mit der Zusammensetzung eines Dichlorhydrinesters der Metaoxybenzoësäure im Einklang stehen:

Berechnet für $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OC_3H_5Cl_2\end{matrix}\right.$			Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	120	48.30	48.5	48.43	48.09	—	pCt.
H	10	4.01	4.4	4.31	4.53	—	»
Cl	70.74	28.48	—	—	27.68	27.92	»
O	48	19.21	—	—	—	—	
	248.74	100.00.					

Zur Feststellung der Constitution wurde der Ester durch Erhitzen mit Kalihydrat verseift, wobei ein chloroformähnlich riechender Körper, welcher sich als Epichlorhydrin erwies, frei wurde, während aus dem Rückstande, wie auch bei der früher beschriebenen isomeren Verbindung, durch Salzsäure nur verhältnissmässig sehr geringe Mengen der Metaoxybenzoësäure neben einer klebrigen Subztanz gefällt wurden. — Diese Erscheinung dürfte dadurch zu erklären sein, dass sich die Metaoxybenzoësäure beim Erhitzen mit Kalihydrat theilweise zersetzt, und dass dieselbe leicht übersättigte wässrige Lösungen bildet.

Aus der Thatsache, dass bei der Verseifung Epichlorhydrin entsteht, folgt aber jedenfalls, dass der betreffende Körper ein Ester des Dichlorhydrins ist, doch lässt sich aus den Resultaten der Behandlung mit Kalihydrat noch nicht feststellen, ob ein Ester des α-Dichlorhydrins oder ein solcher des β-Dichlorhydrins vorliegt, weil beide Dichlorhydrine durch Kalilauge in Epichlorhydrin verwandelt werden.

Die Erscheinung, dass die fettartige Modification sich, wie aus den oben angegebenen Versuchen hervorgeht, in weit grösserer Menge bildet, als die früher beschriebene und dass letztere mit Wahrscheinlichkeit als eine β-Verbindung bezeichnet werden konnte, würden zu dem Schlusse führen, dass die in Rede stehende fettartige Substanz ein Ester des α-Dichlorhydrins sei, wenn nicht die ausserordentlich leichte Ueberführbarkeit der fettartigen Modification in die nicht fettartige der Wahrscheinlichkeit einer noch näheren Verwandschaft dieser beiden Verbindungen Raum gäbe.

Obwohl die betreffenden Substanzen sich als optisch inactiv erwiesen, ist dennoch nach den Mittheilungen von Tiemann[1]) über die bei der Reduction aromatischer Aldehyde entstehenden isomeren Hydrobenzoïne anzunehmen, dass bei beiden Verbindungen der Metaoxybenzoësäurerest an das chlorfreie Kohlenstoffatom des β-Dichlorhydrins angekettet ist, so dass das mittlere Kohlenstoffatom des Dichlorhydrins seine Valenzen durch vier verschiedene Bindungen gesättigt hätte, wodurch dann die Möglichkeit einer sogenannten stereochemischen Isomerie gegeben wäre. Hiernach würde beiden Körpern die Constitutionsformel:

$$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO.OCH_2.CHCl.CH_2Cl \end{cases}$$

zukommen, so dass für den in dieser Mittheilung zu beschreibenden neuen Ester die Bezeichnung Metaoxybenzoësäure-iso-β-dichlorhydrinester am Platze sein dürfte. Ob die beiden bisher bekannten Dichlorhydrine in demselben Isomerieverhältniss stehen, habe ich noch nicht ermitteln können.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3169.

Die Entstehung dieses Esters erklärt sich, wie diejenige der früher beschriebenen, wahrscheinlich durch Einwirkung des β-Dichlorhydrins auf Metaoxybenzoësäure oder deren Chlorid, doch ist nach analogen Vorgängen [1]) die Bildung desselben aus einem Monochlorhydrin und Metaoxybenzoësäurechlorid unter Umlagerung eines Chloratoms und Abspaltung von Wasser nicht ausgeschlossen.

Der Metaoxybenzoësäure-iso-β-dichlorhydrinester ist eine fettartige, in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in kaltem Wasser kaum lösliche Substanz, welche aus Alkohol und Aether in warzenförmigen Aggregaten, unter Umständen aber auch in nadelförmigen Gebilden krystallisirt.

Durch Erwärmen mit Alkalien wird er in metaoxybenzoësaures Alkali und Epichlorhydrin unter theilweiser Zersetzung des ersteren Körpers, durch Kochen mit Wasser unter vorheriger Auflösung in die nicht fettartige früher beschriebene Modification übergeführt.

Berlin, den 28. November 1891.

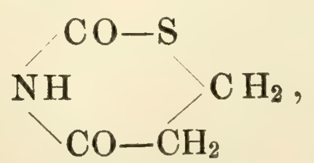
---

615. N. A. Langlet: Ueber die Einwirkung von β-Jodpropionsäure auf Xanthogenamid.

(Eingegangen am 28. November.)

Versuche, einen dem Thiohydantoïn entsprechenden sechsgliedrigen Lactylthioharnstoff darzustellen, sind von Andreasch [2]) mit negativem Erfolg ausgeführt worden. Er erhielt zwar sehr leicht durch Einwirkung von β-Jodpropionsäure auf Thioharnstoff die Imidocarbamin-β-thiomilchsäure, doch gelang es ihm nicht, durch Wasserabspaltung die gesuchte Thiohydantoïnverbindung zu erhalten.

Da ich durch Versuche gefunden habe, dass die Sinapanessigsäure aus Xanthogenamid und Monobromessigsäure äusserst leicht entsteht, habe ich auf dieselbe Weise Sinapanpropionsäure,



aus β-Jodpropionsäure und Xanthogenamid darzustellen gesucht. Diese ist ja ein sechsgliedriges Thiohydantoïn, in welchem eine Imidogruppe gegen Sauerstoff ausgetauscht ist.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3], 25, 433 ff.

[2]) Monatshefte f. Ch. VI, 832.

Carbaminthiomilchsäure,
$H_2N.CO.S.CH_2.CH_2COOH$.

10.5 g Xanthogenamid und 20 g β-Jodpropionsäure wurden in einem Fractionirkölbchen bis zum Auftreten von Gasbläschen erhitzt, worauf die Flamme sogleich entfernt wurde. Die Reaction ging von selbst fort, während Aethyljodid überdestillirte. Sobald das Kochen aufgehört hatte, wurde der flüssige Inhalt des Kölbchens in eine Schale gegossen, wo er zu einer widerlich (nach Thiomilchsäureäther) riechenden, porzellanähnlichen Masse erstarrte. Nach viermal wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurden nur undeutliche Krystalle erhalten, die keinen constanten Schmelzpunkt zeigten und den sehr unangenehmen Geruch behielten. Die Verbindung wurde deswegen pulverisirt und wiederholt mit reinem Aether gewaschen, welcher dabei eine gelbbraune Farbe annahm. Der etwas gelbliche Rückstand wurde ausgepresst, getrocknet und in siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Brei von blendend weissen glasglänzenden Blättchen, die bei 147.5^0 schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

Ber. für $C_4H_7NSO_3$		Gefunden
C	32.21	31.83 pCt.
H	4.70	4.98 »
N	9.40	9.76 »
S	21.48	21.64 »

Der Verlauf der Reaction wird wahrscheinlich durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$1.\quad C_2H_5O\overset{NH}{\overset{\|}{C}}S\,H + J\,CH_2CH_2COOH$$
$$= HJ + C_2H_5O.\overset{NH}{\overset{\|}{C}}.S.CH_2CH_2COOH.$$

$$2.\quad C_2H_5O.\underset{NH}{\underset{\|}{C}}.S.CH_2CH_2COOH + HJ$$
$$= C_2H_5J + HO.\underset{NH}{\underset{\|}{C}}.S.CH_2.CH_2.COOH.$$

Die letzte Formel ist indessen sehr unwahrscheinlich, wogegen die unten beschriebene Entstehung von Rhodanpropionsäure erweist, dass eine Umlagerung in die isomere Verbindung, die Carbamin-β-thiomilchsäure, $H_2N.CO.S.CH_2.CH_2.COOH$, stattgefunden hat.

Die Verbindung schmeckt und reagirt sauer. Von den Salzen sind nur die Baryum-, Calcium- und Silbersalze näher untersucht worden. Die Salze der Alkalimetalle sind sehr zerfliesslich und konnten nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden. Durch überschüssiges Alkali wird die Säure sehr leicht in Thiomilchsäure, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt.

$$HOOC.CH_2.CH_2.S.CO.NH_2 + H_2O$$
$$= HOOC.CH_2.CH_2.SH + NH_3 + CO_2.$$

Das Calciumsalz wurde durch Neutralisiren der Lösung der Säure mit Calciumcarbonat dargestellt. Es krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Wasserlösung in rein weissen luftbeständigen Nadeln mit 3 Molekülen Wasser, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslich sind. Sie verlieren das Krystallwasser bei 100°, nicht aber im Vacuum über Schwefelsäure.

	Berechnet für $(H_2NCOSC_2H_4COO)_2Ca + 3H_2O$	Gefunden
Ca	10.26	10.25 pCt.
H_2O	13.85	14.82 »

Das Salz wird in höherer Temperatur leicht zersetzt, was die Wasserbestimmung etwas unsicher macht.

Das Baryumsalz ist auf dieselbe Weise wie das Calciumsalz erhalten, dem es auch im Aeussern völlig gleicht. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

	Berechnet für $(H_2NCOSC_2H_4COO)_2Ba + 2H_2O$	Gefunden
Ba	29.06	29.89 pCt.
H_2O	7 69	7.29 »
N	5.98	6.68 »

Da das Salz sehr leicht löslich und die Lösung nicht vollkommen beständig ist, so ist es kaum möglich, dasselbe ohne grossen Verlust an Material rein zu erhalten.

Das Silbersalz fällt als gelblichweisser Niederschlag, dem Jodsilber im Aeussern gleichend, beim Vermischen einer Lösung von Silbernitrat mit der wässrigen Säure aus. In diesem Salz, welches noch aus mittelst Salpetersäure sauer gemachter Lösung niederfällt, ist die Säure, wie aus der Analyse hervorgeht, zweibasisch.

Die Formel muss mithin $AgOOCC_2H_4.S.CO.NHAg$ geschrieben werden.

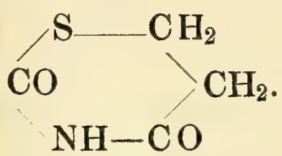
	Ber. für obige Formel	Gefunden
Ag	59.51	60.37 pCt.

Oxydation der Carbaminthiomilchsäure.

5 g der Säure wurden in starker Salzsäure gelöst und mit der berechneten Menge Kaliumchlorat in kleinen Portionen versetzt. Die Oxydation erfolgte unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Die Lösung wurde, um die Salzsäure grösstentheils zu verjagen, auf dem Wasserbade eingedampft und dann mit Baryumcarbonat heiss neutralisirt. Aus dem Filtrate schieden sich beim Erkalten fettglänzende Blättchen ab, welche die Eigenschaften des Baryumsalzes der β-Sulfonpropionsäure zeigten. Die Baryumbestimmung des bei 120° getrockneten Salzes gab:

	Ber. für $Ba<\begin{matrix}OOC-CH_2\\ \vert \\ SO_2-CH_2\end{matrix}$	Gefunden
Ba	47.22	47.02 pCt.

Sinapanpropionsäure:



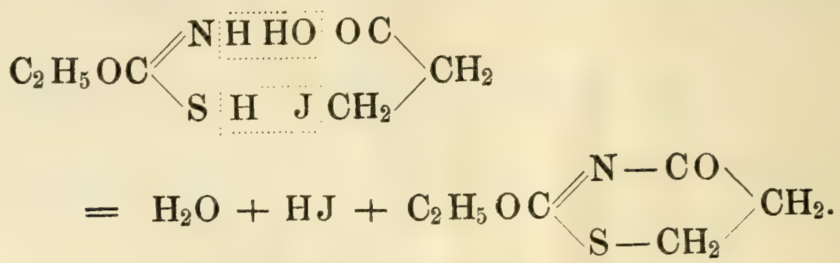
Dieser Körper, das innere Anhydrid der Carbaminthiomilchsäure, kann als ein β-Lactylthioharnstoff betrachtet werden, in welchem eine Imidogruppe gegen ein Sauerstoffatom ausgetauscht ist. Er wurde auf folgende Weise dargestellt:

10.5 g Xanthogenamid und 20 g β-Jodpropionsäure wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid bis zum Eintreten der Reaction erhitzt. Nach Beendigung des heftigen Kochens wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade abgedampft, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war. Nach dem Erkalten schieden sich Krystalle sehr langsam ab, und nach einem Tage war die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt. Sie wurde dann mit Aether vermischt, die ausgeschiedenen Krystalle ausgepresst und in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirten farblose, breite Nadeln oder rhombische Blättchen. Die Verbindung schmilzt bei 159°, sublimirt unverändert und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Die Lösung reagirt neutral; dass aber der Körper eine Säure ist, wird durch die Leichtlöslichkeit desselben in kalter Kalilauge erwiesen. Das hierbei kein Salz der Carbaminthiomilchsäure gebildet wird, geht daraus hervor, dass die Lösung, mit einem Ueberschuss von Kaliumhydrat erhitzt, nach dem Ansäuern keinen Geruch von Thiomilchsäure entwickelt. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd wird die Verbindung nicht entschwefelt, doch wird die Kette gesprengt und es entsteht das Mercaptid der β-Thiomilchsäure, an ihren charakteristischen Reactionen erkennbar.

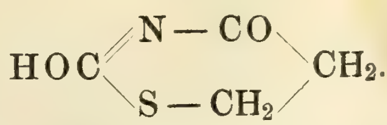
Analyse:

	Berechnet für $C_4H_5NSO_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	36.64	36.74	36.53	—	—	pCt.
H	3.82	4.31	3.87	—	—	»
N	10.69	—	—	10.71	—	»
S	24.43	—	—	—	23.90	»

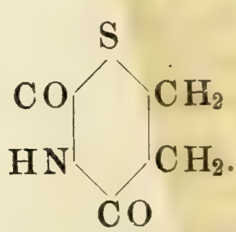
Folgende Gleichung interpretirt den Verlauf der Reaction:



Durch den freiwerdenden Jodwasserstoff wird dann die letztere Verbindung verseift und Wasserstoff tritt an die Stelle der Aethylgruppe. Die Formel des Körpers wäre dann:



Wahrscheinlicher ist jedoch, dass auch in diesem Falle eine Umlagerung stattfindet, wie bei der Bildung der Sinapanessigsäure aus Xanthogenamid und Bromessigsäure. Die Formel der Verbindung ist dann der der Sinapanessigsäure vollkommen analog:



Bekanntlich wird die Carbaminthioglycolsäure aus Rhodanessigsäure durch Wasseraufnahme gebildet [1]) und aus jener die Sinapanessigsäure durch Kochen mit concentrirter Salzsäure erhalten.

Ich habe auf demselben Weg die oben beschriebene Carbaminthiomilchsäure darzustellen versucht.

Eine Alkohollösung von β-Jodpropionsäureäther wurde einige Stunden auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge Rhodankalium erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Jodkalium abgegossen und in gelinder Wärme abgedampft.

---

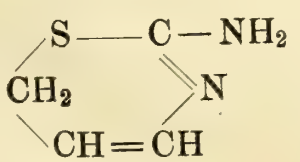
[1]) Diese Berichte X, 1352.

Der Rückstand wurde mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung verdunstet und das rückständige Oel mit Salzsäure gekocht. Nach vollständiger Verseifung wurde wieder abgedampft und der viel Salmiak enthaltende Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle schmolzen bei 147.5° und besassen die Eigenschaften der Carbamin-β-thiomilchsäure. Die Ausbeute war meistens sehr gering. Eine Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

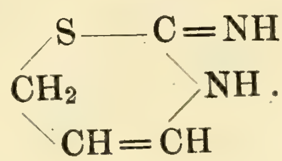
Ber. für Carbaminthiomilchsäure		Gefunden
C	32.21	32.68 pCt.
H	4.70	4.65 »

In einem Versuche, wobei sehr lange mit Salzsäure gekocht wurde, zeigten sich neben der Carbaminthiomilchsäure auch geringe Mengen in breiten Nädelchen krystallisirender, bei 159° schmelzender Sinapanpropionsäure. Ihre Entstehung aus Rhodanpropionsäure spricht für die oben angenommene Constitution derselben.

Wenn es auch nicht gelungen ist, aus Thioharnstoff durch β-Jodpropionsäure eine geschlossene Kette zu erhalten, so lässt sich doch erwarten, dass durch einen entsprechenden Aldehyd das Ziel erreicht werden könnte, da ja der Sauerstoff der Aldehyde weit beweglicher ist als der der Carbonsäuren. Die Reaction würde dann der von Traumann[1]) beschriebenen Synthese der Amidothiazole analog verlaufen. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir schliesslich gelungen, eine Verbindung zu erhalten, welche der Analyse nach die Formel $C_4H_6N_2S$ hat, wahrscheinlich:



oder



Der Körper ist schwer rein zu erhalten, er ist in Wasser sehr schwer, in Säuren leicht löslich. Seine Lösung giebt unlösliche Niederschläge mit Platin- und Quecksilberchlorid. Ueber diese Verbindung wird später ausführlicher berichtet werden.

Upsala, Universitätslaboratorium, im November 1891.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 938.

616. Georg Cohn: Benzaldiphenylmaleïd und seine Derivate.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCCLXVIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Gabriel.]

I. Benzal- und Xylaldiphenylmaleïd.

Wie in einer kürzlich erschienenen Notiz von Hrn. Prof. Gabriel und mir [1]) mitgetheilt worden ist, vereinigt sich Diphenylmaleïnsäureanhydrid mit Phenylessigsäure unter Austritt von Wasser und Kohlensäure zu

Benzaldiphenylmaleïd,

$$\begin{array}{l} C_6H_5C-C{=}CH.C_6H_5 \\ \quad\ddot{}\qquad\quad \diagdown\!\!>O \\ C_6H_5C-CO\diagup \end{array}$$

p-Tolylessigsäure, $CH_3C_6H_4CH_2CO_2H$ [2]), condensirt sich in ähnlicher Weise: man erhält eine gelbe, glasige Masse, die aus Eisessig umkrystallisirt wird. Der Körper bildet gelbe, etwas verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 165°. Die Analyse ergab Zahlen für

p-Xylaldiphenylmaleïd,

$$\begin{array}{l} C_6H_5C-C{=}CH.C_7H_7 \\ \quad\ddot{}\qquad\quad \diagdown\!\!>O \\ C_6H_5C-CO\diagup \end{array}$$

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{18}O_2$
C	84.92	85.21 pCt.
H	5.66	5.33 »

Bei Anwendung reiner Materialien ist die Ausbeute quantitativ. Der Körper ist in Alkohol und Eisessig etwas leichter als das Benzaldiphenylmaleïd löslich.

In dem Diphenylbenzalmaleïd sind, wie ein Blick auf die Constitutionsformel lehrt, ausser den in den Benzolringen event. anzunehmenden Doppelbindungen, noch zwei andere Doppelbindungen vorhanden, von denen die eine dem Diphenylmaleïnsäureanhydrid entstammt, die andere durch den Condensationsvorgang geschaffen ist: nur die letztere verräth sich durch ihr Additionsvermögen, sie nimmt Brom, Salpetrigsäure etc. auf, während die erstere unter den gleichen Bedingungen keine Additionen veranlasst. Auch das Diphenylmaleïnsäureanhydrid selber addirt bekanntlich nicht Brom.

a. Brom und Benzaldiphenylmaleïd.

1. Dibrombenzyldiphenylmaleïd.

5 g des fein zerriebenen Ausgangsmaterials wurden in 50 ccm Chloroform suspendirt. In die kühl gehaltene Lösung liess man

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3228 ff.

[2]) Radziszewsky und Wispek, diese Berichte XV, 1744; XVIII, 1281.

langsam circa 2 ccm Brom eintropfen. Nach 5—10stündigem Stehen bei strenger Winterkälte wurde die Flüssigkeit in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Um Verunreinigungen und Nebenproducte zu entfernen, wurde der Rückstand mit kaltem Aceton zusammengerieben und gut ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohproduct in kochendem Chloroform gelöst und das heisse Filtrat mit dem 3—5fachen Volumen Aceton versetzt. Sehr bald scheidet sich der neue Körper als schweres, blendend weisses Krystallpulver ab. In grossen, derben, rhombischen Blöcken erhält man ihn durch langsamere Krystallisation. Die Verbindung schmilzt unter Gelbfärbung und lebhafter Gasentwickelung bei 154°.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{16}Br_2O_2$
Br	33.02	33.06 pCt.

Dibrombenzyldiphenylmaleïd,

$$C_6H_5\,C - CBr - CHBrC_6H_5$$
$$C_6H_5\,C - CO - O,$$

ist in heissem Benzol, Chloroform und Eisessig leicht und ohne Zersetzung löslich, sehr schwer in heissem Aceton. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. des Ausgangsmaterials = 60 pCt. der Theorie.

Dass sich das Brom nicht an die der Diphenylmaleïnsäure eigenthümliche Doppelbindung anlagern würde, war schon von vornherein wahrscheinlich, weil das Diphenylmaleïnsäureanhydrid selber kein Brom addirt. Ueberdies steht das Verhalten des Körpers nur mit der oben gewählten Constitutionsformel im Einklang: er zerfällt nämlich in Bromwasserstoff und

2. Brombenzaldiphenylmaleïd,
$$C_6H_5\,.\,C - C = CBr\,.\,C_6H_5$$
$$C_6H_5\,.\,C - C{>}O\,.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wird der vorige Körper im Schwefelsäurebade auf 155—160° erhalten. Anfangs entweicht eine geringe Menge Brom. Dieselbe Erscheinung hat auch Gabriel[1]) bemerkt, als er von dem Dibrombenzylphtalid zum Monobromkörper gelangen wollte. Er stellte durch genaue Titration fest, dass nur $^1/_{30}$ des im Dibrombenzylphtalid enthaltenen Broms in dieser unregelmässigen Weise entweicht, und dass der Rückstand demnach die fast reine Monobromverbindung enthalten musste. Im vorliegenden Falle gelang es, den Körper krystallisirt zu erhalten. Das spröde glasartige Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten gepulvert und aus wenig heissem Aceton, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisirt. Der Körper scheint durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht reiner

[1]) Diese Berichte XVIII, 2444.

zu werden; aber durch freiwillige Verdunstung der ätherischen Lösung erhält man ihn in sehr gut ausgebildeten, messbaren Krystallen, die dem rhomboëdrischen System anzugehören scheinen und leicht mechanisch von Verunreinigungen getrennt werden können. Der Schmelzpunkt liegt bei 165°.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{15}BrO_2$
Br	19.39	19.85 pCt.

3. Kalilauge und Dibrombenzyldiphenylmaleïd.

Löst man den feinst gepulverten Dibromkörper (1 Mol.) in kochender alkoholischer Kalilauge (2 Mol. Kaliumhydrat enthaltend) auf, so scheidet sich Bromkalium ab. Nach 5—10 Minuten langem Kochen giesst man in Wasser, verdampft den Alkohol, filtrirt und fällt in der Kälte tropfenweise mit Salzsäure. Der gelbe Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Auch mit sehr conc. wässriger Kalilauge (nicht Natron!) gelingt die Zersetzung des Dibrombenzyldiphenylmaleïds, wenn man längere Zeit kocht. Der fein gepulverte Bromkörper färbt sich allmählich dunkelbraun. Sobald er sich zu wenigen halbfesten Klumpen zusammengeballt hat, ist die Operation beendet. Man löst die braune Masse, die das Kaliumsalz der neuen Verbindung darstellt, in Wasser und fällt mit Salzsäure. Mag man nun wässrige oder alkoholische Kalilauge nehmen, immer ist die Verharzung so beträchtlich, dass die Ausbeute nur circa 25 pCt. des Ausgangsmaterials beträgt. Der Körper krystallisirt in langen, gelben Nadeln, die bei 205° schmelzen, aber einige Grade vorher sintern. Er löst sich nicht in Ammoniak, leicht aber in Kaliumhydrat. Aus letzterer Lösung wird er schon durch Kohlensäure quantitativ ausgefällt. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

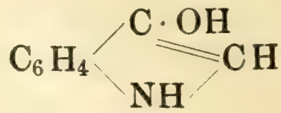
	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{23}H_{16}O_3$
C	80.50	80.99	81.20 pCt.
H	4.95	4.80	4.70 »

Diese Daten stimmen auf

Oxybenzaldiphenylmaleïd, $\begin{array}{l} C_6H_5.C-C{=\!=}C(OH)C_6H_5 \\ C_6H_5.\ddot{C}-CO-O \end{array}$.

Man sieht also, dass durch Kalilauge offenbar zunächst der oben beschriebene Monobromkörper und aus diesem durch Eintritt von OH für Br die Hydroxylverbindung entstanden ist. Mit der angegebenen Formel stehen die Eigenschaften der Verbindung in bester Uebereinstimmung. Es wäre denkbar, dass der Körper sich in die isomere Form $\begin{array}{l} C_6H_5C-CH-COC_6H_5 \\ C_6H_5\ddot{C}-CO{>}O \end{array}$ umgelagert hätte. Erlenmeyer[1]) hat näm-

[1]) Diese Berichte XIII, 309; XIV, 320.

lich den Satz aufgestellt, dass Verbindungen, die an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom eine Hydroxylgruppe enthalten, in die isomere Aldehyd- resp. Ketonform überzugehen pflegen; jedoch ist diese Regel bekanntlich nicht allgemein gültig. Ich brauche nur an das Indoxyl zu erinnern, das im freien Zustande nach den Untersuchungen von Baeyer nur in der Hydroxylform  existiren kann. Da ferner ein Versuch[1]), die Ketongruppe durch ein Oxim nachzuweisen, negativ verlaufen ist, so liegt kein Grund vor, von der Hydroxylformel abzugehen.

b. Kalilauge und Benzaldiphenylmaleïd.

5 g Benzaldiphenylmaleïd werden mit 25 g conc. Kalilauge mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt oder kurze Zeit gekocht, bis die Verbindung zu einem braunen Oel zusammengeschmolzen ist. Dieses stellt das Kaliumsalz eines neuen Körpers dar. Man löst es in heissem Wasser und fällt die erkaltete Lösung mit Salzsäure. Zur Reinigung krystallisirt man die Fällung mehrmals aus heissem verdünnten Alkohol um, oder löst sie in kochendem Benzol und fällt sie durch ein 4—5faches Volumen Ligroïn in weissen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt über 80 pCt. Mit alkoholischer Kalilauge erhält man die Verbindung zwar sofort reiner, aber auch in schlechterer Ausbeute. Es empfiehlt sich, die folgenden Bedingungen innezuhalten. Man lässt die feinst gepulverte Substanz 24 Stunden mit der äquimolecularen Menge absolut alkoholischer Kalilauge unter öfterem Schütteln stehen. Das rein gelbe, schön krystallisirte Kaliumsalz wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und noch feucht in Wasser gelöst; aus der Lösung scheidet Salzsäure eine weisse, flockige Verbindung ab. Sie sintert nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei circa 170° und schmilzt bei 183—85°. Die Sinterung ist leicht zu erklären. Der Körper ist nämlich aus dem Lacton durch Aufnahme der Elemente des Wassers entstanden.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{18}O_3$.
C	80.93	80.70 pCt.
H	5.48	5.26 »

Das aufgenommene Wasser wird nun bei höherer Temperatur allmählich wieder abgespalten, wobei sich Benzaldiphenylmaleïd quan-

[1]) Der Körper wurde mit dem gleichen Gewicht Hydroxylaminchlorhydrat und 20 ccm 96 pCt. Alkohol 8 Stunden auf 175° erhitzt. Ausser Salmiak war nur unkrystallisirbares Harz entstanden.

titativ zurückbildet. Den gleichen Erfolg hat Kochen mit Phosphoroxychlorid[1]).

Der Körper ist in Alkohol leicht, in Benzol schwerer, in Ligroïn nur spurenweise, in Ammoniak nicht löslich, leicht dagegen in Natronlauge. Ein Ueberschuss von Natriumhydrat fällt ihn wieder aus. Ebenso wird er durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung quantitativ ausgeschieden. Er hat also ganz ähnliche Eigenschaften wie die vorher besprochene Verbindung. Ein Acetylderivat oder ein Methyläther konnte nicht erhalten werden. Bei derartigen Versuchen bildete sich stets Benzaldiphenylmaleïd zurück.

Als Constitutionsformeln kommen für den Körper folgende in Betracht ($R = C_6H_5$):

I.	II.	III.
R.C.C(OH): CHR	R.C CO.CH_2R	R.C.C(OH).CH_2R
R.C.CCOOH	R.C.COOH	R.C.CO—O

Nach der ersten Formel läge eine Oxy-, nach der zweiten eine Ketonsäure, nach der dritten ein Oxylacton vor. Gegen I und II spricht der Umstand, dass sich die Verbindung nicht in Ammoniak löst; gegen II ausserdem die Beobachtung, dass kein Oxim erhalten werden konnte. Es ist hierbei zu erinnern, dass Benzal-[2]) sowie *m*-[3]) und *p*-[4]) Xylalphtalid mit Alkali Ketonsäuren $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_5$ (resp. C_7H_7) liefern. Somit bleibt nur noch die Formel III über. Mit dieser steht der phenolartige Charakter der Verbindung durchaus in Einklang. Durch die Analogie mit dem vorher besprochenen Oxybenzaldiphenylmaleïd, in dem ja der Lactonring erwiesenermaassen vorhanden ist, gewinnt diese Formel in hohem Grade an Wahrscheinlichkeit. Wir nennen also unsere Verbindung Benzyloxydiphenylmaleïd (Formel III).

c. Ammoniak und Benzaldiphenylmaleïd.

1) 5 g Maleïd wurden mit 20 ccm 10 proc. alkoholischen Ammoniak 4 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die man auf dem Wasserbad zur Trockniss eindampft. Der schwach gelb gefärbte krystallinische Rückstand wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bis man blendend weisse Krystalle erhält, die aus mikroskopischen rhombischen Platten bestehen und bei 203—204° schmelzen. Die Ausbeute beträgt über 90 pCt. der Theorie. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

---

[1]) Ich bemerke hierzu, dass möglicher Weise ein Gemenge isomerer (stereoisomerer?) Substanzen vorliegt. Aber selbst durch öfter wiederholtes Umkrystallisiren blieben die Eigenschaften der Verbindungen unverändert.

[2]) Gabriel, diese Berichte XI, 1019.

[3]) Heilmann, diese Berichte XXIII, 3160.

[4]) Privatmittheilung von Hrn. A. Ruhemann.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{23}H_{19}NO_2$
C	81.15	81.47	—	80.91 pCt.
H	5.81	5.82	—	5.57 »
N	—	—	4.27	4.10 »

Die Verbindung ist aus dem Lacton durch Aufnahme der Elemente des Wassers entstanden. Sie ist das

Amid der β-Phenacetyl-α-β-diphenylacrylsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \ddot{C} - CO - CH_2C_6H_5 \\ C_6H_5 - C - CO - NH_2 \end{array}$$

$(C_6H_5CH_2CO$ = Phenacetyl).

2) Wird das fein zerriebene rohe Amid in die vierfache Menge kochenden Eisessig möglichst schnell in grossen Portionen eingetragen, so erstarrt die Lösung plötzlich während des Kochens zu einem gelben, steifen Krystallbrei. Zur Analyse krystallisirt man ihn aus heissem Eisessig, in dem er ziemlich leicht löslich ist, um; die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Schmelzpunkt liegt bei 241—242°. Die Verbindung ist in kochendem Alkohol nur spurenweise löslich. Die Analyse ergab, dass die neue Substanz aus der vorigen durch Abspaltung von Wasser hervorgegangen ist:

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{23}H_{17}NO$
C	85.32	—	85.45 pCt.
H	5.39	—	5.27 »
N	—	4.24	4.33 »

Demnach ist der Körper

Benzaldiphenylmaleïmidin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C} - C = CHC_6H_6 \\ C_6H_5C - CO \!>\! NH \end{array}$$

3) Um in dem vorigen Körper die Anwesenheit der activen doppelten Bindung nachzuweisen, wurde er in Chloroform suspendirt und solange mit Brom tropfenweise versetzt, als die Farbe noch verschwand. Während sich das Maleïmidin löst, entweicht Bromwasserstoff; ebenso bei der nachfolgenden freiwilligen Verdunstung. Der schwach gelb gefärbte krystallinische Rückstand wurde mit Aceton verrieben und genau so wie das bereits beschriebene Brombenzaldiphenylmaleïd gereinigt, da er dieselben Löslichkeitsverhältnisse in Chloroform und Aceton zeigt. Die Verbindung stellt weisse, verfilzte Nadeln dar, die bei 213—214° ohne Zersetzung schmelzen und der Analyse zufolge bestehen aus:

Brombenzaldiphenylmaleïmidin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}-C=CBrC_6H_5 \\ C_6H_5C-CO-NH \end{array}$$

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{16}NOBr$
Br	20.17	19.90 pCt.

Die Verbindung ist offenbar durch Austritt von Bromwasserstoff aus einem zunächst entstandenen unbeständigen Additionsproduct hervorgegangen.

d. Aethylamin und Benzaldiphenylmaleïd.

1. Die Einwirkung des Aethylamins auf das Maleïd verläuft analog der des Ammoniaks. Man wendet eine 10 proc. alkoholische Lösung an. Der Röhreninhalt bildet meist eine schwach gefärbte, klare Flüssigkeit, manchmal auch eine steife weisse Krystallmasse. Man dampft zur Trockniss ein und krystallisirt das Product am besten aus Benzol um. Die feinen weissen, kugelförmig vereinigten Nadeln schmelzen bei 172—173°. Die Analysen ergaben:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{25}H_{23}NO_2$
C	81.47	—	81.30 pCt.
H	6.45	—	6.23 »
N	—	4.04	3.79 »

Der Körper ist also

β-Phenacetyl-α-β-diphenylacrylsäureäthylamid,

$$\begin{array}{l} C_6H_5C-CO-CH_2C_6H_5 \\ C_6H_5\ddot{C}-CO-NHC_2H_5 \end{array}.$$

2. Die Abspaltung von Wasser aus der vorigen Verbindung geschieht durch kochenden Eisessig in derselben Weise, wie es bei dem β-Phenacetyl-α-β-diphenylacrylsäureamid beschrieben wurde. Da aber die neue Verbindung in Eisessig sehr leicht löslich ist, so muss man sie durch Wasser ausfällen. Das sehr bald krystallinisch erstarrte Oel wird aus Alkohol umkrystallisirt. Der schwach gelb gefärbte Körper schmilzt bei 144—146° und ist in den meisten organischen Solventien leicht löslich:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{25}H_{21}NO$
C	85.21	—	85.47 pCt.
H	6.27	—	5.98 »
N	—	4.34	4.00 »

Die Verbindung ist also

Benzaldiphenylmaleïnäthylimidin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=CHC_6H_5 \\ C_6H_5-\ddot{C}O-NC_2H_5 \end{array}.$$

II. Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Benzaldiphenylmaleïd.

Ein inniges Gemenge von 10 g Benzaldiphenylmaleïd mit 5 g rothem Phosphor wurde in 50 ccm schwach siedender Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.7 — 1.96 allmählich unter stetem Schütteln eingetragen. Nachdem man einige Zeit am Luftkühlrohr erhitzt hat, sintert das Gemenge zusammen und schwimmt bald als braunes Oel auf der Jodwasserstoffsäure. Hierauf kocht man noch 1—2 Stunden, lässt erkalten und giesst die Flüssigkeit von dem bald erstarrenden Oel ab. Um das freie Jod zu entfernen, das die Krystallisation des neuen Körpers ungemein erschweren würde, kocht man das Harz mit einer sehr stark verdünnten Natriumbisulfitlösung, pulvert es dann, löst in Alkohol und leitet in der Wärme schweflige Säure ein. Dann filtrirt man von dem Phosphor ab, dampft ein und erhält beim Erkalten kleine, harte, weisse Krystalle, die den Schmelzpunkt 127 bis 128° zeigen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Körper ist in Chloroform, Alkohol, Benzol leicht, in Ligroïn spurenweise löslich. Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{18}O_2$
C	84.45	84.66 pCt.
H	5.82	5.52 »

Somit unterscheidet sich die Verbindung von dem Ausgangsmaterial durch ein Plus von zwei Wasserstoffatomen. Sie addirt nicht Brom und löst sich weder in Ammoniak noch in wässeriger Kalilauge, sie ist demnach

$$\begin{array}{l} C_6H_5C - CH \text{——} CH_2 - C_6H_5 \\ \quad\;\; \ddot{} \qquad\qquad\quad O \\ C_6H_5C - CO \text{——} \end{array}$$

Benzyldiphenylmaleïd.

Das Ergebniss der Hydrirung erscheint merkwürdig, wenn man zum Vergleich die Resultate heranzieht, die Gabriel bei der Hydrirung des Benzalphtalids gewonnen hat. Er beobachtete die Bildung einer Säure $CO_2H . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$. Vorliegender Körper ist dagegen, wie die vorangehenden und folgenden Versuche zeigen, zweifellos ein Lacton. Bei den Versuchen, eine höher hydrirte Verbindung durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 200° zu gewinnen, wurden nur amorphe, weisse Producte erhalten.

a. Kalilauge und Benzyldiphenylmaleïd.

Alkoholische Kalilauge löst Benzyldiphenylmaleïd leicht in der Wärme auf; man verdampft den überschüssigen Alkohol unter Wasserzusatz, verdünnt, filtrirt von einer geringen Trübung ab und fällt nach dem Erkalten mit Salzsäure. Es entsteht ein Niederschlag in weissen

Flocken, die sich beim Umrühren harzig zusammenballen. Sie werden krystallinisch, wenn man sie mit Alkohol zusammenreibt; man krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig, dem man Wasser bis zur Trübung hinzufügt, um. Die dem Aussehen nach einheitlichen Nadeln fangen schon bei 90—100° an zu sintern, schmelzen aber erst bei 173—174° vollständig. Nach sehr oft wiederholter Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln verändert sich der obige Schmelzpunkt nicht, wenn auch der Körper dann später (bei 120—140°) zu sintern beginnt. Die Ausbeute ist sehr schlecht.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{20}O_3$
C	79.92	80.23 pCt.
H	6.20	5.81 »

Der Körper ist also aus dem Benzyldiphenylmaleïd durch Aufnahme von Wasser hervorgegangen. Er ist im Gegensatz zu dem Einwirkungsproduct von Kalilauge auf das Benzaldiphenylmaleïd, welches zwei Wasserstoffatome weniger enthält, eine starke Säure, die sich in Ammoniak- sowie verdünnter Natron- oder Sodalösung leicht löst, um durch concentrirtes Natriumhydrat oder Karbonat als Natronsalz wieder ausgefällt zu werden. Das Silbersalz, durch Silbernitrat aus schwach ammoniakalischer Lösung in weissen Flocken ausgefällt, wurde analysirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{19}AgO_3$
Ag	23.76	23.95 pCt.

Durch wiederholtes Umschmelzen konnte keine einheitliche Substanz erhalten werden. Phosphoroxychlorid regenerirt das Benzyldiphenylmaleïd. Da der Lactonring, wie aus den Eigenschaften des Productes hervorgeht, gesprengt ist, so muss man dem vorliegenden Körper die Bezeichnung

$\alpha\beta\delta$-Triphenyl-γ-oxypropylidenessigsäure

und die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5C - CH(OH) - CH_2C_6H_5 \\ \quad\;\; \ddot{} \\ C_6H_5C - COOH \end{array}$$

geben. Diese enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, dessen Anwesenheit die Existenz stereoisomerer Modificationen bedingen kann.

b. Ammoniak und Benzyldiphenylmaleïd.

Es boten sich verschiedene Wege, das

Benzyldiphenylmaleïmidin,

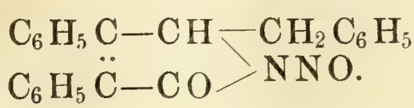
$$\begin{array}{l} C_6H_5C - CH - CH_2C_6H_5 \\ \quad\;\; \ddot{} \qquad\qquad > NH \\ C_6H_5C - CO \end{array},$$

zu bereiten, nämlich die Reduction 1. des Benzaldiphenylmaleïmidins, 2. seines Bromderivates, 3. seines später zu besprechenden Nitroderi-

vates. Es wurde mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor reducirt. Im ersten Falle erhielt man jedoch unverändertes Ausgangsmaterial zurück; der zweite und dritte Weg ergab geringe Mengen der gewünschten Substanz. Zu ihrer Darstellung eignet sich aber nur die folgende Methode. Das Benzyldiphenylmaleïd wurde mit alkoholischem Ammoniak 7 Stunden auf 180° (100° reichen nicht aus!) erhitzt. Das langsam abgekühlte Rohr war mit zahlreichen, gruppenförmig vereinigten rhombischen Platten von messbarer Grösse erfüllt. Sie schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 169—70°. Aus ihrer Lösung in Chloroform werden sie durch Aether ausgefällt. Die Analyse bestätigte, dass das erwartetete Benzyldiphenylmaleïmidin vorlag.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{23}H_{19}NO$
C	84.79	—	84·92 pCt.
H	6.06	—	5.85 »
N	—	4.49	4.31 »

Der Körper ist ein völliges Analogon des Benzylphtalimidins [1]. Wie dieses und das Phtalimidin selbst, bildet er ein Nitrosamin



Zur Darstellung desselben verreibt man das Maleïmidin mit dem doppelten Volumen Benzol und leitet in das Gemenge salpetrige Säure bis zur völligen Lösung ein. Sobald das Benzol durch freiwillige Verdunstung entfernt ist, wird der gelbe, harzige Rückstand erst aus Methyl- dann aus Aethylalkohol umkrystallisirt, bis er bei 135—36° schmilzt. Der Körper zeigt die Liebermann'sche Reaction. In Alkohol ist die Verbindung ziemlich leicht löslich. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{23}H_{18}N_2O_2$
C	78.14	—	77.97 pCt.
H	5.32	—	5.09 »
N	—	7.99	7.91 »

Zu einem unerwarteten Resultat kam ich, als ich dieses Nitrosamin mit Kalilauge (33 pCt.) kochte: Unter stürmischer Gasentwicklung schmolz es zu einer zähen, bald ölig werdenden Masse zusammen. Das Reactionsproduct erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig als Benzaldiphenylmaleïmidin. Nach dem Ver-

[1] Diese Berichte XVIII, 1262; XX, 2863.

halten des Nitrosophtalimidins[1]) hätte man erwarten sollen, zu dem Benzyldiphenylmaleïd zu gelangen. Wenn das bei der Reaction sich entwickelnde Gas, wie es den Anschein hatte, aus Stickoxydul bestand, so könnte man folgende Zersetzungsgleichung aufstellen:

$$2 C_{23}H_{18}N_2O_2 = 2 C_{23}H_{17}NO + H_2O + N_2O.$$

Phosphoroxychlorid und Benzyldiphenylmaleïmidin. Als ich das Brombenzaldiphenylmaleïd der Reduction unterwarf, fiel mir auf, dass der Alkohol, der zum Umkrystallisiren des reducirten Productes angewandt wurde, sich tief violett färbte. Anscheinend derselbe Farbstoff lässt sich in reichlicher Menge erhalten, wenn man Benzyldiphenylmaleïmidin einige Zeit mit trockenem[2]) Phosphoroxychlorid gelinde erwärmt. Den Ueberschuss des letzteren Reagenzes zerstört man mit Wasser, wäscht den dunkeln Rückstand mit heissem Wasser gut aus, löst ihn in kochendem Alkohol und fällt die violette Lösung heiss mit alkoholischem Ammoniak, wodurch sich eine braunrothe, in Alkohol schwerlösliche Base abscheidet. Ihre Salze werden durch Wasser zersetzt. Der Körper färbt weder Seide noch Wolle. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit brauner Farbe. Aehnliche Eigenschaften kommen dem prachtvoll rothgefärbten Product[3]) zu, das Gabriel aus Benzylphtalimidin mittelst Phosphoroxychlorid erhalten hat. Beide Verbindungen werden demnach analog gebaut sein. Ihre Constitution ist noch völlig unaufgeklärt.

c. *Aethylamin und Benzyldiphenylmaleïd.*

Benzyldiphenylmaleïd wurde mit 10 procentigem alkoholischen Aethylamin 3—4 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt. Der eingedunstete, harzige Rückstand wurde, mit Alkohol verrieben, nach längerer Zeit krystallinisch. Nach mehrfachem Umkrystallisiren wurden in sehr geringen Mengen weisse, flache Nadeln erhalten, die bei 194—96° schmolzen. Den Analysen zufolge lag nicht, wie man es nach dem mit Ammoniak erhaltenen Resultate erwarten durfte, ein Aethylimid, sondern ein Amid, das

Aethylamid der α-β-δ-Triphenyl-γ-oxypropyliden-essigsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5C - CH(OH) - CH_2C_6H_5 \\ \quad\ddot{} \\ C_6H_5C - CO - NHC_2H_5 \end{array},$$

vor.

[1]) Diese Berichte XVII, 2593.

[2]) Spuren von Wasser beeinträchtigen oder verhindern die Reaction.

[3]) Diese Berichte XX, 2865.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{25}H_{25}NO_2$
C	80.25	—	80.86 pCt.
H	7.65	—	6.74 »
N	—	3.91	3.77 »

Um aus dem Amid das zugehörige

Benzyldiphenylmaleïnäthylimidin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5C - CH - CH_2C_6H_5 \\ \quad\ \ \cdot\cdot \qquad\quad > NC_2H_5 \quad , \\ C_6H_5C - CO \end{array}$$

zu erhalten, konnte man ersteres mit Eisessig behandeln. Dies erschien wegen der sehr geringen verfügbaren Menge unthunlich. Daher wurde ein zweiter Weg, die Reduction der entsprechenden Benzalverbindung (siehe oben) mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor eingeschlagen. Das in bekannter Weise erhaltene Rohproduct wird von etwa noch unverändertem Benzaldiphenylmaleïnäthylimidin, welches in Alkohol schwerer löslich ist, durch fractionirte Krystallisation getrennt. Die neue Verbindung stellt schwach gelbe, körnige Krystalle dar, die bei 125° schmelzen:

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{23}NO$
N	4.32	3.96 pCt.

Die gereinigte Substanz schien mit Phosphoroxychlorid keinen gefärbten Körper zu geben, während das Rohproduct leicht eine mit blauer Farbe in Alkohol lösliche Farbe lieferte, aus der mit Ammoniak eine gelbe Base gewonnen wurde. Ihre Salze werden durch Wasser zersetzt.

III. Nitroverbindungen.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure resp. des Stickstofftetroxydes auf ungesättigte Verbindungen ist wiederholt versucht worden. Diese Reagentien wirken in sehr verschiedener und oft in complicirter Weise. Im Allgemeinen kann man entweder die Anlagerung von N_2O_4 oder N_2O_3 oder $OHNO_2$ oder schliesslich die Substitution von NO_2 constatiren. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist nicht in allen Fällen sichergestellt. Viele zeigen bei der Reduction, in der Hitze, beim Behandeln mit Alkalien ein eigenartiges Verhalten.

Es wurden das Benzaldiphenylmaleïd, das Benzaldiphenylmaleïnimidin und das Benzaldiphenylmaleïnäthylimidin der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen. Auch hier blieb die der Diphenylmaleïnsäure angehörige Doppelbindung immer intact.

a) *Salpetrige Säure und Benzaldiphenylmaleïd.*

1. Oxynitrobenzyldiphenylmaleïd.

5 g fein zerriebenes Ausgangsmaterial wurden in 30 ccm Benzol[1]) suspendirt, und in das Gemisch ein schneller Strom salpetriger Säure (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.33) eingeleitet. Man sorgt dafür, dass die Temperatur nicht über 60° steigt, anderseits aber auch alle festen Bestandtheile in Lösung gehen, was nach 20 Minuten fast immer geschehen ist. Häufig scheidet sich dann schon während der Nitrirung, jedenfalls aber während zweistündigen Stehens in strenger Winterkälte aus der klaren, dunkelgrünen Lösung ein weisser, krystallinischer Körper aus. Er wird durch einen Asbestpfropfen abfiltrirt und mit kaltem Benzol gut ausgewaschen. Auf Thonplatten getrocknet stellt er ein staubfeines, blendend weisses, mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 118—119° dar, der auf 123—125° steigt, wenn man die Verbindung durch langsames Verdunsten der ätherischen Lösung in harten Krystallen erhalten hat. Die Ausbeute beträgt nach dieser Darstellungsweise circa 35 pCt. Sie ist etwas grösser, wenn man das Lacton in der 10fachen Menge Benzol suspendirt und mit dem Zwei- bis Dreifachen der berechneten Menge Stickstofftetroxyd nitrirt. Durch längeres energisches Schütteln geht Alles in Lösung. Nach einigem Stehen scheiden sich 40—44 pCt. der neuen Verbindung aus. Schliesslich kann man auch in Eisessig (5faches Volumen, Eiskühlung), dem einige Tropfen Wasser zugesetzt werden, nitriren. Man erhält bis 65 pCt., auf das Ausgangsmaterial berechnet. Es wurde constatirt, dass die Bildung der Verbindung zum Theil erst nach der Nitrirung durch den Einfluss der Luftfeuchtigkeit vor sich geht. Als sich nämlich aus der Benzollösung des Lactons, das durch längeres Einleiten von salpetriger Säure nitrirt worden war, selbst durch Einfügen der früher erhaltenen Verbindung nichts ausscheiden wollte, entstand sofort ein reichlicher Niederschlag, sobald man mit wenigen Tropfen Wasser schüttelte. Daher scheidet sich die Verbindung häufig erst beim Verdunsten der Benzollösung aus. Die Verbrennung ergab folgende Werthe:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{23}H_{17}NO_5$
C	70.85	—	71.31 pCt.
H	4.57	—	4.39 »
N	—	3.88	3.75 »

---

[1]) Das Benzol enthielt geringe Mengen Wasser.

Die neue Verbindung besitzt also die Formel $C_{23}H_{17}NO_5$. Folglich hat eine Anlagerung von HNO_3 stattgefunden. Nach den Spaltungen, die der Körper zeigt, ist er:

Oxynitrobenzyldiphenylmaleïd,

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}—C(OH)CH(NO_2)C_6H_5 \\ C_6H_5C—CO \!\!>\!\! O \end{array}$$

Die Verbindung ist in kaltem Benzol und Eisessig schwer löslich, leicht in Aether; sie zeichnet sich durch grosse Unbeständigkeit aus. Durch heissen Eisessig oder Alkohol, längeres Kochen mit Benzol, durch blosses Erhitzen oder Kochen mit Wasser zersetzt sie sich.

Letzterer Umstand ist ganz besonders geeignet, die Spaltungsproducte kennen zu lernen. Man suspendirt den Körper in wenig Wasser und leitet einen kräftigen Dampfstrom durch das Gemenge. Hierbei schmilzt die Substanz zusammen und mit den Wasserdämpfen geht ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch und Geschmack über, welches mit Aether den Destillaten entzogen, sich als Phenylnitromethan, $C_6H_5CH_2NO_2$, erwies:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5CH_2NO_2$
N	10.51	10.22 pCt.

In dem Kolben blieb eine feste gelbe Masse zurück. Sie wurde aus Eisessig unter Wasserzusatz umkrystallisirt. Man erhält breite, unregelmässig geformte Blätter, die durch ihren Schmelzpunkt (154°) und durch die Fähigkeit, sich mit Resorcin zu einem fluorescirenden Körper zu condensiren, als Diphenylmaleïnsäureanhydrid[1]) erkannt wurden. Die Zersetzung des Oxynitrobenzaldiphenylmaleïds geht also nach folgender Gleichung vor sich:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}—C(OH)—CHNO_2C_6H_5 \\ C_6H_5C—CO \!\!>\!\! O \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}—CO \\ C_6H_5C—CO \end{array} \!\!>\!\! O + C_6H_5CH_2NO_2.$$

2. Acetylchlorid und Oxynitrobenzyldiphenylmaleïd.

Beobachtungen, die an dem Nitrirungsproducte des Benzaldiphenylmaleïmidins gemacht worden waren, liessen es möglich erscheinen, dass das Oxynitrobenzyldiphenylmaleïd unter Wasseraustritt in Nitrobenzaldiphenylmaleïd (siehe unten) übergehen werde. Doch versagte die Reaction, die in der Imidinreihe schon in der Kälte mit Leichtigkeit vor sich geht, in diesem Falle. Wir erhitzten

[1]) In der That krystallisirt synthetisches Diphenylmaleïnsäureanhydrid aus Eisessig in Blättern, aus Alkohol in Nadeln.

deshalb den Körper mit der 5fachen Menge Acetylchlorid (in ccm) 4 Stunden im Schiessrohr auf 100°. Das unter geringem Druck sich öffnende Rohr enthielt eine schwach gelbgefärbte, klare Lösung. Sie wurde mit kaltem Wasser behandelt. Es schied sich eine schleimige, bald erstarrende Masse ab. Sie wurde aus heissem Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt. Die blendend weissen Krystalle schmelzen bei 166°, sintern aber schon circa 10° vorher. Der Körper krystallisirt in rhombischen, häufig sechsseitigen Blättchen. Doch zeigten sich unter dem Mikroskop wenige, nadelförmige Krystalle beigemengt, die wahrscheinlich das Sintern der Verbindung bewirkten und vielleicht erst durch die Einwirkung des Alkohols entstanden sind. Dass der Körper dennoch analysenrein ist, zeigt die Verbrennung:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{25}H_{19}NO_6$
C	69.73	—	69.93 pCt.
H	4.70	—	4.43 »
N	—	3.41	3.27 »

Es liegt somit eine Acetylverbindung, $C_{23}H_{16}NO_5(C_2H_3O)$ vor. Die Ausbeute beträgt 30—35 pCt. Der Körper verpufft beim Erhitzen.

3. Dinitrobenzyldiphenylmaleïd,

$$\begin{array}{l} C_6H_5C{-}C(NO_2){-}CH(NO_2)C_6H_5 \\ C_6H_5C{-}CO{-}O \end{array}$$

Die bei der Darstellung des Oxynitrobenzyldiphenylmaleïds restirende, grüne Benzollösung wurde bei circa 30° eingedunstet. Sie hinterlässt einen gelblichen, krystallinischen, von Oel durchsetzten Rückstand. Er wurde mit Aether zusammengerieben, abgesaugt und gut ausgewaschen, bis er fast rein weiss erschien. Zur völligen Reinigung wurde er in Chloroform gelöst, in dem er leicht löslich ist. Auf Zusatz des dreifachen Volumens Aether scheidet sich die Substanz in kleinen, glitzernden Krystallen oder als krystallinisches Pulver ab, das nach Wiederholung des Verfahrens constant bei 146° unter Zersetzung schmilzt. Die Ausbeute beträgt 20 — 25 pCt. an reiner Verbindung. Sie wird nicht gesteigert, wenn man flüssiges Stickstofftetroxyd anwendet. Zu bemerken ist noch, dass der Körper auch entsteht, wenn man in der 4fachen Menge kochenden Eisessigs[1]) nitrirt.

Analyse:

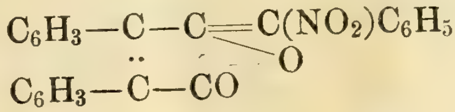
	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{23}H_{16}N_2O_6$
C	66.41	—	66.35 pCt.
H	4.30	—	3.85 »
N	—	6.82	6.73 »

---

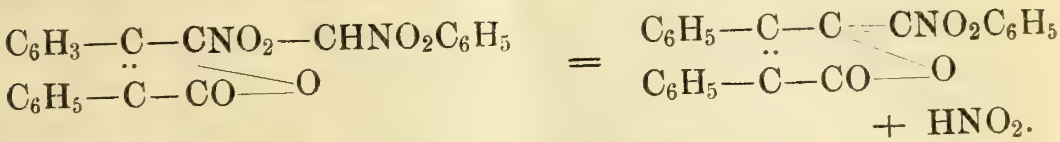
[1]) Wenn man in kaltem Eisessig nitrirt, entsteht, wie vorher beschrieben, vorzugsweise Oxynitrobenzyldiphenylmaleïd.

Die Verbindung unterscheidet sich also von dem Ausgangsmaterial durch ein Plus von N_2O_4 und muss demgemäss als Dinitrobenzyldiphenylmaleïd aufgefasst werden. Dass die Nitrogruppen die angegebenen Stellen einnehmen, ergiebt sich mit Sicherheit aus den sogleich zu beschreibenden Zersetzungen des Körpers. Das Dinitrobenzyldiphenylmaleïd löst sich leicht in Chloroform und Eisessig, schwer in Aether und sehr schwer in Alkohol, in letzterem unter völliger Zersetzung.

4. Nitrobenzaldiphenylmaleïd,



Dinitrobenzyldiphenylmaleïd spaltet leicht HNO_2 ab, wenn man es längere Zeit mit Eisessig oder Alkohol[1]) kocht oder gelinde schmilzt, bis die Entwickelung von salpetriger Säure aufhört. Die Zersetzung verläuft nach folgender Gleichung:



Zur Darstellung des neuen Körpers kocht man je 3 g Dinitrobenzyldiphenylmaleïd mit ca. 400 ccm 96 procentigen Alkohols bis zur völligen Lösung am Rückflusskühler. Dann dampft man die filtrirte Lösung auf $^1/_4$ des Volumens ein und lässt erkalten. Es krystallisiren gelbe Blättchen, die in heissem Chloroform leicht, in Aether und Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Sie gehören anscheinend dem quadratischen System an. Der Schmelzpunkt liegt bei 175—177°. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 10—12 pCt. auf Maleïd berechnet. Zu derselben Verbindung können wir auch noch auf einem anderen Wege gelangen. Man kocht das Benzaldiphenylmaleïd mit roher Salpetersäure (d = 1.33—1.36) kurze Zeit, bis es zu einem klaren Oel zusammengeschmolzen ist, giesst dann sofort in Wasser und krystallisirt aus Alkohol um. Die Ausbeute ist sehr schlecht. Die Analyse des aus dem Dinitrobenzaldiphenylmaleïd erhaltenen Mononitrokörpers führte zu folgendem Resultat:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{23}H_{15}NO_4$
C	74.44	—	74.79 pCt.
H	3.99	—	4.03 »
N	—	3.95	3.80 »

[1]) Im letzteren Falle entweicht die salpetrige Säure als Aethylnitrit.

Somit liegt in der That das erwartete Nitrobenzaldiphenylmaleïd vor.

Bei ca. 190° beginnt der Körper sich lebhaft zu zersetzen. Erhitzt man ein grösseres Quantum des Nitrobenzaldiphenylmaleïds im Reagenzglase, so tritt plötzlich eine ausserordentlich heftige Verpuffung ein. Man bemerkt den stechenden, zu Thränen reizenden Geruch des Phenylisocyanats und findet im Rückstand Diphenylmaleïnsäureanhydrid. Demnach ist die Zersetzung im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,\ddot{C}-C{=}C\,NO_2\,C_6H_5 \\ C_6H_5\,C-CO \end{array}\!\!>\!O \;=\; \begin{array}{l} C_6H_5\,\ddot{C}-CO \\ C_6H_5\,C-CO \end{array}\!\!>\!O + C_6H_5NCO.$$

Noch schien es von Interesse zu sein, das Nitrobenzaldiphenylmaleïd der Einwirkung von Alkalien und Reductionsmitteln auszusetzen.

Es löst sich leicht in alkoholischer Kalilauge beim Erwärmen. Man verdampft den Alkohol unter Wasserzusatz und fällt die vollständig erkaltete Lösung mit Salzsäure. Es entsteht ein wenig gefärbter amorpher Niederschlag, der schwach nach Phenylnitromethan riecht. Er ist anscheinend mit dem bereits beschriebenen Oxynitrokörper (Schmp. 123—125°) identisch. Hierfür spricht der Schmelzpunkt des mit Aether gut ausgewaschenen Productes (ca. 120°), sowie die Beobachtung, dass es wie jener durch Wasserdampf in Phenylnitromethan und Diphenylmaleïnsäureanhydrid zersetzt wird. Andererseits scheint die Verbindung Lösungsmitteln (wie Aceton) gegenüber noch etwas zersetzlicher als das Oxynitrobenzyldiphenylmaleïd zu sein und somit ist es nicht völlig ausgeschlossen, dass ein isomerer Körper von der Formel $\begin{array}{l} C_6H_5\,\ddot{C}-C(OH)=C\,NO_2\,C_6H_5 \\ C_6H_5\,C-COOH \end{array}$ vorliegt. Es sei hier die Bemerkung gestattet, dass sich auch aus den später zu beschreibenden Nitrirungsproducten der Imidinreihe immer durch einfache Reactionen das Diphenylmaleïnsäureanhydrid wieder abspalten lässt.

Schliesslich wurde noch die Reduction des Nitrobenzaldiphenylmaleïds mit kochender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor versucht. Ich erhielt in sehr schlechter Ausbeute eine bei 118° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche Substanz in kleinen harten Krystallen. Da das Nitrobenzalphtalid, in gleicher Weise reducirt, einen stickstofffreien Körper, das Isobenzalphtalid $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{array}{l} CH{=}C\,C_6H_5 \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ CO-O \end{array}$ liefert, so dürfte der von mir erhaltene Körper das Isobenzal-

diphenylmaleïd, $\begin{array}{l} C_6H_5C-CH=CC_6H_5 \\ \quad\ddot{}\qquad\qquad| \\ C_6H_5C-CO-O \end{array}$, sein. Wenn nun auch die analytischen Zahlen bisher 1—1½ pCt. Kohlenstoff zu wenig lieferten, so ist es doch nicht zweifelhaft, dass ich jenen Körper in Händen gehabt habe. Denn mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit auf 100^0 erhitzt, gab er lange weisse Nadeln, die in Alkohol äusserst schwer löslich waren und noch nicht bei 260^0 schmolzen. Das zu erwartende Isobenzaldiphenylmaleïmidin, $\begin{array}{l} C_6H_5C-CH=CC_6H_5 \\ \quad\ddot{}\qquad\qquad| \\ C_6H_5C-CO-NH \end{array}$, musste, nach Analogie zu urtheilen, in der That sehr schwer löslich sein und sehr hoch schmelzen. Leider muss ich wegen der mangelhaften Ausbeute die weitere Verfolgung der Substanz aufschieben. Man hätte von ihr aus durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid und nachfolgende Reduction zum Triphenylpyridin, $\begin{array}{l} C_6H_5C-CH=CC_6H_5 \\ \quad\ddot{}\qquad\qquad| \\ C_6H_5C-CH=N \end{array}$, gelangen können.

b. Salpetrige Säure und Benzaldiphenylmaleïmidin.

1. Oxynitrobenzyldiphenylmaleïmidin.

Fein gepulvertes Benzaldiphenylmaleïmidin (5 g) wurde in 20 ccm Eisessig, dem ca. ½ ccm Wasser zugesetzt war, suspendirt, und in die Flüssigkeit unter sehr guter Eiskühlung salpetrige Säure eingeleitet. Das Imid verschwindet allmählich, und bald darauf scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, dessen Menge sich noch vermehrt, während der Kolben 1—2 Stunden im Eis steht. Man filtrirt über Asbest, wäscht mit kaltem Eisessig gut aus und trocknet erst auf Thon, dann im Vacuum. Derselbe Körper entsteht, wenn man in Chloroformlösung nitrirt, jedoch in geringerer Menge. Die Ausbeute beträgt nach dem ersten Verfahren 50—60 pCt. Der Körper wird durch langsames Verdunsten der ätherischen Lösung in grossen, oft rosettenförmigen Krystallen erhalten, die man leicht von anhaftenden gelben Partikelchen theils mechanisch, theils durch Waschen mit kaltem Benzol[1]) befreit. In kaltem Eisessig und Benzol ist die Verbindung schwer, in heissem Chloroform oder in Aether leicht, in Ligroïn nicht löslich. Durch Kochen mit Benzol oder Alkohol wird sie völlig zersetzt. Die Analysen ergaben, dass der Körper

Oxynitrobenzyldiphenylmaleïmidin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5C-C(OH)-CH(NO_2)C_6H_5 \\ \quad\ddot{}\qquad\overline{\qquad} \\ C_6H_5C-CO\text{———}NH \end{array} + H_2O,$$

ist.

[1]) Das Oxynitrobenzyldiphenylmaleïd gab bekanntlich bei gleicher Behandlung ein Acetylderivat (s. oben).

	Gefunden						Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C_{23}H_{20}N_2O_5$
C	68.64	68.02	68.59	—	—	—	68.32 pCt.
H	5.71	6.07	5.62	—	—	—	4.95 »
N	—	—	—	6.78	6.7	6.75	6.93 »

Dass der Wasserstoff immer etwas zu hoch gefunden wurde, mag an der ungemeinen Zersetzlichkeit der Substanz liegen. Die weissen Krystalle färben sich nämlich an der Luft, ja selbst im Vacuum allmählich gelb. Doch gerade aus den Spaltungsproducten geht die Natur der Verbindung evident hervor. Man hat es in der Hand, die Zersetzung nach zwei ganz verschiedenen Richtungen verlaufen zu lassen. Leitet man Wasserdampf über den Körper, so verflüchtigt sich Phenylnitromethan, und im Rückstand verbleibt Diphenylmaleïnsäureimid vom Schmelzpunkt 213°. Die Zersetzung ist also, wie folgt, verlaufen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}-C(OH)-CHNO_2C_6H_5 \\ C_6H_5C-CO\text{———}NH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}-CO \\ C_6H_5C-CO \end{array}\!\!>NH + C_6H_5CH_2NO_2.$$

Anders geht die Reaction vor sich, wenn man die Verbindung 24 Stunden mit Acetylchlorid stehen lässt oder kurze Zeit mit diesem Reagenz kocht. Unter diesen Umständen entsteht unter Wasserabspaltung die dem Nitrobenzaldiphenylmaleïd entsprechende Imidinverbindung [1]):

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}-C(OH)-CHNO_2C_6H_5 \\ C_6H_5C-CO\text{———}NH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}-C\text{===}CNO_2C_6H_5 \\ C_6H_5C-CO\text{——}NH \end{array} + H_2O.$$

2. Nitrobenzaldiphenylmaleïmidin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}-C\text{===}C(NO_2)C_6H_5 \\ C_6H_5C-CO\quad NH \end{array}.$$

Nach der bereits angegebenen Darstellungsweise erhält man den in der Ueberschrift genannten Körper in oft messbaren, gelben Nadeln, die bei 201—202° schmelzen. Weniger bequem ist eine zweite Darstellungsweise, welche darin besteht, dass man das Benzaldiphenylmaleïmidin oder auch das Amid in Benzollösung mit Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstofftetroxyd behandelt. Nach dem Verdunsten des Benzols wird der Rückstand in Aether gelöst. Die nach einiger Zeit reichlich ausgeschiedenen Flocken werden filtrirt, in heissem Chloroform gelöst und mit dem 2—3 fachen Volumen Aether gefällt. Analyse I bezieht sich auf ein nach diesem Verfahren dargestelltes Product, Analyse II auf die aus dem Oxynitrobenzyldiphenylmaleïmidin gewonnene Substanz:

	I.	II.	III.	IV.	Ber. für $C_{23}H_{16}N_2O_3$
	Gefunden				
C	74.71	74.77	—	—	75.00 pCt.
H	4.59	4.77	—	—	4.35 »
N	—	—	7.78	7.77	7.61 »

Der neue Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, die bei gelindem Erwärmen zu gelb erblasst. Analog dem entsprechenden Körper der Lactonreihe verpufft er (bei ca. 260°). Dabei entsteht neben dem Phenylisocyanat das Diphenylmaleïnsäureimid.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}-C{=\!=}C(NO_2)C_6H_5 \\ C_6H_5\dot{C}-CO-NH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}-CO \\ C_6H_5\dot{C}-CO \end{array}\!>\!NH + C_6H_5NCO.$$

Durch alkoholische Kalilauge wird die Verbindung unter vorübergehender Rothfärbung in ein in Alkohol schwerlösliches Kaliumsalz verwandelt. Verdampft man nun den Alkohol unter Wasserzusatz, so wird aus der abgekühlten Lösung durch Salzsäure ein gelblicher Niederschlag ausgefällt, der sich beim Kochen sofort in Phenylnitromethan und Diphenylmaleïnsäureanhydrid zersetzt. Versetzt man jetzt wieder mit Natronlauge und kocht, dann entweicht Ammoniak:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}-C{=\!=}C(NO_2)C_6H_5 \\ C_6H_5\dot{C}-CO-NH \end{array} + KOH = \begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}-C(OK)(NO_2)C_6H_5 \\ C_6H_5\dot{C}-CONH_2. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}-C(OH)(NO_2)C_6H_5 \\ C_6H_5\dot{C}-CONH_2 \end{array} + H_2O + HCl = \begin{array}{l} C_6H_5\ddot{C}-CO \\ C_6H_5\dot{C}-CO \end{array}\!>\!O$$
$$+ C_6H_5CH_2NO_2 + NH_3HCl.$$

3. Nebenproduct vom Schmelzpunkt 173°.

Ich muss noch eine Verbindung erwähnen, die wiederholt beim Nitriren des Benzaldiphenylmaleïmidins in Benzol ausschliesslich oder in Gemeinschaft mit dem Nitrobenzaldiphenylmaleïmidin erhalten wurde. Sie bildet prachtvolle, gelbe, zackige Gebilde, welche aus übereinanderliegenden dünnen, quadratischen Platten bestehen. Sie schmelzen bei 173° und lassen sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol von den heller gelbgefärbten langen Nadeln des Nitrobenzaldiphenylmaleïmidins trennen. Sie sind bei 100° beständig, verpuffen aber bei 195—198° und gehen in den letztgenannten Körper über, der nun seinerseits, wie vordem erwähnt, bei erneutem Erhitzen bei circa 260° zersetzt wird. Zahlreiche Analysen (Durchschnittswerthe C = 73.42, H = 4.61, N = 5.56) führen annähernd zu der Formel $C_{30}H_{22}N_2O_5$. Das Verhalten des Körpers gegen concentrirten Schwefelsäure und Natronlauge ist genau so wie das des Nitrobenzaldiphenylmaleïmidins. Die Constitution ist noch unbekannt.

c. Salpetrige Säure und Benzaldiphenylmaleïnäthylimidin.

3 g fein zerriebenes Benzaldiphenylmaleïnäthylimidin werden in 6 ccm Benzol suspendirt und mit salpetriger Säure nitrirt. Nach dem Eindunsten der Benzollösung bleibt ein Oel zurück, das häufig erst nach längerer Zeit erstarrt. Es wird mit Alkohol verrieben und mehrfach umkrystallisirt. Es schmilzt dann bei 151° und bildet prachtvolle, hellgelbe, unregelmässig geformte Blätter, die anscheinend unzersetzt sublimiren, häufig beiderseits zugespitzt und sternförmig vereinigt sind. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_4$
C	66.42	67.30	—	67.08 pCt.
H	4.79	4 46	—	4.35 »
N	—	—	8.70	8.70 »

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel $C_{18}H_{14}N_2O_4$. Somit kann der Körper nicht vom Benzaldiphenylmaleïnäthylimidin deriviren, da dieses 25 Kohlenstoffatome enthält. Dagegen scheint er ein Nitroderivat des noch unbekannten Diphenylmaleïnäthylimids, $C_{16}H_{10}O_2 : N . C_2H_5$, zu sein. Die Benzalgruppe ist also abgespalten worden. Ausserdem ist die Nitrogruppe eingetreten und zwar wahrscheinlich in das Aethyl, da bei unseren bisherigen Nitrirungen niemals die Phenylgruppen angegriffen worden sind.

---

617. Robert Otto und Adelbert Rössing: Weitere Beiträge zur Kenntniss aromatischer Thiosulfonsäuren.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 18. November.)

A. Neue Versuche zur Darstellung einfach geschwefelter Thioanhydride aromatischer Thiosulfonsäuren (Benzolsulfthiosulfonsäureanhydrid, Toluolsulfthiosulfonsäureanhydrid).

Bei Einwirkung von Chlor sowohl wie von Jod auf Alkalisalze aromatischer Thiosulfonsäuren bilden sich, wie von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit J. Tröger vor einiger Zeit nachgewiesen worden ist [1]), Polythionverbindungen, die als Thioanhydride von Thio-

[1]) R. Otto und J. Tröger: Thioanhydride von aromatischen Thiosulfonsäuren und Polythiosulfonsäuren. Diese Berichte XXIV, 1125.

sulfonsäuren oder geschwefelter Thiosulfonsäuren (Polythiosulfonsäuren) angesehen werden können. Vorwiegend ergaben sich bei den Versuchen Trithion- und Pentathionverbindungen, die Tetrathionverbindungen, wenn überhaupt, immer nur in geringen Mengen, muthmaasslich weil diese, wie man wohl annehmen darf, sich zunächst und zwar nach Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}RSO_2\\Na\end{matrix}\right\}S + X_2 = 2\,NaX + \left.\begin{matrix}RSO_2\\RSO_2\end{matrix}\right\}S_2\ ^{1)}$$

bildenden Verbindungen (Benzol- bezw. Toluolthiosulfonsäureanhydrid) sofort weiter, gemäss der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}RSO_2\\RSO_2\end{matrix}\right\}S_2 = \left.\begin{matrix}RSO_2\\RSO_2\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}RSO_2\\RSO_2\end{matrix}\right\}S_3,$$

zerlegt, also in Trithionverbindungen (Benzol- bezw. Toluolthiosulfonsäureanhydrid) und Pentathionverbindungen (Benzol- bezw. Toluoldisulfthiosulfonsäureanhydrid) ohne Weiteres gespalten werden oder doch diese Umwandlung unter der Einwirkung des Halogens erfahren.[2])

Um nun die Frage zu entscheiden, ob nicht auf andere Weise die Thiosulfonsäuren sich unter Bildung wesentlicher Mengen von Tetrathionverbindungen würden zerlegen lassen, haben wir im Anschluss an die beregten neuerdings eine Anzahl weiterer, wie hier schon bemerkt werden möge, erfolgloser Versuche angestellt, über welche wir zunächst in dieser Abhandlung Bericht erstatten wollen.

I. Einwirkung von Brom auf toluolthiosulfonsaures Kalium.

Unter einer gut schliessenden Glasglocke wurde über einer Schale, die eine concentrirte wässrige Lösung von etwa 20 g toluolthiosulfonsauren Kaliums (2 Mol.) enthielt, eine solche mit 8 g Brom (2 Mol.) aufgestellt und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das nach dem Verschwinden des Broms in der farblosen Salzlösung entstandene Product konnte an seinem Verhalten gegen Lösungsmittel (Aether und Essigäther) und an dem Schmelzpunkte der einzelnen Krystallisationen nur als ein Gemenge von Penta- und Trithionverbindung mit einer kleinen Beimengung der gesuchten Tetrathionverbindung erkannt werden, wie die bei den oben beregten Versuchen erhaltenen Producte der Einwirkung von Jod und Chlor auf die Thiosalze.

---

[1]) R einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest, X ein Halogenatom bedeutend.

[2]) Wir werden auch in dieser Mittheilung die oben erwähnten Verbindungen kurz als bezw. Tri-, Tetra- oder Pentathionverbindungen bezeichnen.

II. Einwirkung von Kupfersulfat auf thiosulfonsaure Salze in wässriger Lösung.

In einem interessanten und inhaltreichen Aufsatze: Zur Kenntniss der gepaarten Säuren des Schwefels, welcher im Bande III auf S. 957 dieser Berichte erschienen ist und nicht zum geringen Theile die Anregung zu dieser Arbeit und den ihr vorangegangenen gegeben hat[1]), ist von C. W. Blomstrand u. A. mitgetheilt worden, dass, wie Kupferoxydsalze durch unterschwefligsaure Alkalien reducirt würden, unter Bildung von Doppelsalzen des Kupferoxyduls, diese Reduction auch geschehe durch Alkalisalze organischer Thiosulfonsäuren, und dass letztere Verbindungen dadurch ganz besonders ausgezeichnet seien. In dem durch Vermischen der Lösung des Kupfersalzes mit der des thiosulfonsauren Salzes entstehenden weissen Niederschlage des Doppelsalzes wies nun weiter Blomstrand die Anwesenheit eines Sulfanhydrides nach, das sich durch Ausziehen mit Chloroform gewinnen liess und entweder der Formel $R_2S_4O_4$ oder $R_2S_5O_4$ entsprechen, also aus der Tetrathionverbindung oder der Pentathionverbindung bestehen sollte. Es schien uns hiernach angezeigt, die Versuche zu wiederholen, weil sie vielleicht zu einer einfachen Methode der Darstellung der Tetrathionverbindungen führen konnten.

1. Benzolthiosulfonsaures Kalium und Kupfersulfat.

Eine Lösung von 40 g benzolthiosulfonsaurem Kalium in Wasser wurde in der Kälte mit einer gleichen Lösung von Kupfervitriol im Ueberschuss versetzt. Der sofort entstandene gelblichweisse, nach dem Auswaschen rein weisse, krystallinische Niederschlag des Doppelsalzes trat an die bekannten Lösungsmittel für die Polythionverbindungen wiederum von diesen wesentlich nur die Penta- und Trithionverbindung ab.

Das Doppelsalz ist luftbeständig und wird beim Erhitzen mit Kalilauge schnell unter Bildung von Kupferoxydulhydrat zerlegt, welches sich bald in schwarzes Schwefelkupfer umwandelt. Zur

---

[1]) Es sind das ausser der Eingangs dieser Abhandlung erwähnten Arbeit namentlich noch die folgenden: R. Otto und J. Tröger: Kleine Mittheilungen über aromatische Thiosulfonsäuren. Diese Berichte XXIV, 491. R. Otto und A. Rössing: Beiträge zur Kenntniss aromatischer und aliphatischer Thiosulfonsäuren. Diese Berichte XXIV, 1147. In dieser Abhandlung findet sich auf S. 1151 in dem Satze, welcher mit den Worten beginnt: »Die Zersetzungsproducte der präexistirenden Tetrathionverbindung« — ein Druckfehler, welcher den Sinn des Satzes erheblich beeinträchtigt. Es heisst da: »und *da* geringe Mengen der Tetrathionverbindung«; es muss aber heissen: »und *dass* geringe Mengen der Tetrathionverbindung«, auch steht in demselben Satze besser hinter: »darf mindestens als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden« statt des Komma ein Semikolon.

Analyse wurde es zur Entfernung der etwa noch vorhandenen Reste der Polythionverbindungen — nach seiner Behandlung mit Aether — wiederholt mit Chloroform, schliesslich zur Entnahme etwa noch vorhandenen freien Schwefels mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und dann über Schwefelsäure getrocknet.

1.0255 g desselben gaben 0.2015 Halbschwefelkupfer und 0.172 Dikaliumsulfat, entsprechend 15.67 pCt. Kupfer und 6.95 pCt. Kalium.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel:

$$3\,C_6H_5SO_2SKa,\ 2\,(C_6H_5SO_2S)_2Cu_2 + 3\,H_2O,$$

welche 15.52 pCt. Kupfer und 7.1 pCt. Kalium verlangt.

Von einer directen Wasserbestimmung musste Abstand genommen werden, da das Salz, welches bis 100° keine Gewichtsabnahme zeigte, wenig über dieser Temperatur sich eingehend zersetzte.[1])

Wir wollen schliesslich noch darauf aufmerksam machen, dass hinsichtlich des Verhaltens gegen Kupfersulfat sich das thiobenzolsulfonsaure Salz durchaus dem thioschwefelsauren Kalium an die Seite stellt. Wie nach Rammelsberg[2]) Kupfersulfat und thioschwefelsaures Kalium auf einander gemäss der Gleichung:

$$2\,CuSO_4 + 4\,Ka_2S_2O_3 = 2\,Ka_2SO_3 + Ka_2S_2O_3,\ Cu_2S_2O_3 + Ka_2S_4O_6,$$

auf einander reagiren, also unter Bildung eines Doppelsalzes aus Kaliumthiosulfat und Cuprosumthiosulfat Tetrathionsäuresalz entsteht, so entsteht aus jenem organischen Thiosalze und Kupfersulfat neben einem Doppelsalze aus thiobenzolsulfonsaurem Kalium und thiobenzolsulfonsaurem Kupferoxydul die dem tetrathionsaurem Salze entsprechende Tetrathionverbindung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix}\right\} S.$$

2. Toluolthiosulfonsaures Kalium[3]) und Kupfersulfat.

Zu dem Versuche wurden 40 g Salz angewandt, welche, wie die entsprechende Benzolverbindung behandelt, ein äusserlich dem aus

[1]) Zur Analyse wurde die durch Verkohlen des Salzes erhaltene Masse mit Salpetersäure behandelt, die salpetersaure Lösung eingedunstet und über dem Rückstande zur möglichsten Zerstörung der organischen Substanz rauchende Salpetersäure wiederholt abgeraucht. Die Lösung des so resultirenden Salzrückstandes in Salzsäure wurde dann zur Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff behandelt und in dem Filtrate das Kalium als Sulfat bestimmt.

[2]) Poggendorff's Annalen 56, 321.

[3]) *p*-toluolthiosulfonsaures Kalium krystallisirt, wie schon Casanova fand (diese Berichte XX, 2087) und wir bei dieser Gelegenheit bestätigen können, mit 1 Molekül Krystallwasser.

dieser mittelst Kupfersulfat erhaltenen Doppelsalze durchaus gleichendes Doppelsalz lieferte. Auch dieses trat an die bekannten Lösungsmittel[1]) nur Producte ab, die im Wesentlichen nach ihrem Schmelzpunkte nur aus Penta- und Trithionverbindung bestehen konnten.

Die Analyse des weiter durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff gereinigten und schliesslich über Schwefelsäure getrockneten Doppelsalzes, welches beim Erhitzen für sich und mit Kalilauge das Verhalten der entsprechenden Benzolverbindung zeigte, führte zu folgenden Ergebnissen.

1.314 g des Salzes gaben 0.283 g Halbschwefelkupfer und 0.1495 g Dikaliumsulfat, entsprechend 17.2 pCt. Kupfer und 5.1 pCt. Kalium. Hieraus lässt sich die Formel:

$$(C_7H_7SO_2SKa), (C_7H_7SO_2S)_2Cu_2$$

berechnen, welche 17.47 pCt. Kupfer und 5.36 pCt. Kalium verlangt.

B. Verhalten der Polythionverbindungen gegen Phosphorpentachlorid.

In einer der oben erwähnten Abhandlung: Beiträge zur Kenntniss aromatischer und aliphatischer Thiosulfonsäuren[2]) sind u. A. Versuche der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Alkalilauge von Thiosulfonsäuren beschrieben worden, welche durch eine Angabe von W. Spring veranlasst wurden, wonach das Natriumsalz der Aethylthiosulfonsäure durch Phosphorchlorid in ein Chlorid verwandelt werden solle, welches mit Natronlauge das ursprüngliche Salz regenerire, demnach der Formel $C_2H_5S_2OCl$ entsprechen müsste. Hiernach und da die Thiosulfonsäuren sich gegenüber anderen Agentien nicht wie Hydroxylverbindungen verhalten, sondern wie solche mit dem Radical SH, würden denn die in Rede[3]) stehenden Verbindungen die Erscheinung der Desmotropie zeigen. Es wurde aber, namentlich auf Grund von Versuchen mit aromatischen Thiosulfonsäuren, ganz bestimmt nachgewiesen, dass die Angabe von Spring auf einem Irrthume beruht, dass Phosphorpentachlorid wie freies Chlor auf thiosulfonsaure Salze einwirkt, d. h. dieselben unter Bildung von Phos-

---

0.980 g des Salzes verloren bei 150° 0.0753 = 7.7 pCt. Wasser (berechnet 7.4 pCt.).

Das entsprechende Natriumsalz hingegen krystallisirt, übereinstimmend mit der betreffenden Angabe von Blomstrand (diese Berichte III, 963), mit 2 Molekülen Krystallwasser.

1.4129 g des Salzes verloren bei 150° 0.2137 g = 15.13 pCt. Wasser (berechnet 14.8 pCt.).

[1]) Denen wir noch das Chloroform hinzufügten.

[2]) Diese Berichte XXIV, 1147.

[3]) Sie werden z. B. durch Halogonalkyle in Thioäther (die sogenannten Disulfoxyde) verwandelt.

phortrichlorid in Thioanhydride von Thiosulfonsäuren verwandelt, zunächst wohl in die schlechtweg als Tetrathionverbindungen bezeichneten Körper:

$$2(RSO_2SKa) + PCl_5 = 2KaCl + \begin{array}{l} RSO_2 . S \\ \quad\quad\;\; | \\ RSO_2 . S \end{array} + PCl_3.$$

Da diese Polythionverbindungen durch Kali leicht thiosulfonsaure Salze regeneriren, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5SO_2 \end{array}{>}S + Ka_2O = C_6H_5SO_2SKa + C_6H_5SO_2OKa,$$

so liegt es auf der Hand, dass man nicht berechtigt ist, mit Spring aus der Regenerirung von Aethylthiosulfonsäuresalz bei Behandlung des Productes der Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Thiosalz einen sicheren Schluss auf das Vorhandensein des oben erwähnten Chlorides in diesem Producte zu ziehen. Bei jener Gelegenheit wurden nun Versuche in Aussicht gestellt, welche das Verhalten jener Thioanhydride gegen Phosphorchlorid, namentlich aber feststellen sollten, ob unter der Einwirkung des genannten Chlorides sich aus jenen Verbindungen Chloride von geschwefelten Sulfonsäuren bilden, ob z. B. die Tetrathionverbindung der Benzolreihe mit jenem Chlorid im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5SO_2 . S \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ C_6H_5SO_2 . S \end{array} + PCl_5 = PCl_3 + 2\,C_6H_5SO_2 . SCl$$

reagirt, also eine Verbindung liefert, welche durch Kali in ein Salz einer geschwefelten Benzolsulfonsäure: $C_6H_5 . SO_2 . S . OKa$ sich muthmaasslich würde verwandeln lassen.

Ueber die Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche soll nun in Nachstehendem berichtet werden.

I. Trithionverbindung der Benzolreihe und Phosphorpentachlorid.

Phosphorpentachlorid wirkt auf die genannte Polythionverbindung nach Gleichung:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5SO_2 \end{array}\right\}S + 2\,PCl_5 = 2\,C_6H_5SO_2Cl + SCl_2 + 2\,PCl_3,$$

also unter Bildung von Phosphorchlorür, Chlorschwefel und Benzolsulfonchlorid ein. Angewandt wurden auf jede Molekel der Trithionverbindung 2 Molekeln des Chlorids. Die Reaction geht erst bei höherer Temperatur vor sich, indem allmählich Verflüssigung der

Masse eintritt. Das nach etwa anderthalbstündigem Erhitzen im Oelbade erhaltene flüssige Product, welches deutlich nach Chlorschwefel roch, wurde in Wasser gegossen, wobei sich Schwefel abschied und ein nach Benzolsulfonchlorid riechendes Oel ungelöst blieb, welches nach seiner Trennung von der sauren wässerigen Flüssigkeit mit wässerigem Ammoniak gekocht wurde. Es löste sich darin bis auf kleine Mengen Schwefel auf und aus der Lösung wurde eine reichliche Menge von Benzolsulfonamid (Schmelzpunkt: 148—150°), aber keine Spur eines Amides oder Ammoniumsalzes einer geschwefelten Benzolsulfosäure ($C_6H_5 . SO_2 . S . SH$) erhalten. Die saure wässerige, vom Benzolsulfonchlorid abgegangene Flüssigkeit enthielt schweflige Säure und phosphorige Säure.

II. Pentathionverbindung der Toluolreihe und Phosphorpentachlorid.

Ebenso erfolglos war der Versuch der Ueberführung der Pentathionverbindung der Toluolreihe in das Chlorid einer geschwefelten Toluolsulfonsäure ($C_7H_7SO_2 . S . OH$) mittelst Phosphorchlorid, vielmehr reagirten die Verbindungen im Sinne der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7SO_2 . S \\ C_7H_7SO_2 . S \end{matrix}\right\} S + 4\,PCl_5 = 2\,C_7H_7SO_2Cl + 3\,SCl_2 + 4\,PCl_3$$

aufeinander, verhielten sich also ähnlich wie Phosphorchlorid und die Trithionverbindung der Benzolreihe. Im Wasserbade fand kaum Reaction statt, diese trat vielmehr erst ein, als das Gemisch aus Thioanhydrid (1 Mol.) mit dem Chlorid (4 Mol.) höher im Oelbade, schliesslich bis zum gelinden Sieden, erhitzt wurde. Beim Abkühlen des flüssigen Reactionsproductes schieden sich reichliche Mengen grosser, tafelförmiger Krystalle aus, die den Schmelzpunkt von 64 bis 67° zeigten und sich durch Ammoniak in bei 134—136° schmelzendes Amid verwandeln liessen, also nur aus Paratoluolsulfonchlorid bestehen konnten. Die Ausbeute an dieser Verbindung betrug aus 5 g der Pentathionverbindung 4 g, statt 4.6 g, d. i. die der obigen Gleichung entsprechende. Die von den Krystallen des Sulfonsäurechlorids abgegangene Flüssigkeit (F) enthielt ausser einem Reste dieser Verbindung nur noch Chlorschwefel und Phosphorchlorür, keine Spur des Chlorides einer geschwefelten Toluolsulfonsäure, wie aus der Abwesenheit von Amid oder Ammoniumsalz dieser Säure unter den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf F gefolgert werden konnte.

C. Neue Versuche zur Ueberführung von Thiosulfosäuren in Chloride der Formel: RS_2OCl.

Die in Vorstehendem beregten früheren Versuche haben die Unmöglichkeit der Ueberführung von Thiosulfonsäuren mittelst Phosphorchlorid in solche Chloranhydride dargethan, welche bei Einwirkung

von Kali die Säuren regeneriren, also aus diesen durch Substitution von Cl für OH entstanden sein müssten. Es lag nun nahe, die Lösung des Problems durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid auf die Alkalisalze der Thiosulfonsäuren zu versuchen, da ausgeschlossen war, dass diese Chloride gleich dem Phosphorpentachlorid wie freies Chlor wirkten. Aber auch diese Versuche haben, soweit sie sich auf das genannte Problem beziehen, wie vorweg bemerkt werden mag, nur negative Ergebnisse geliefert.

I. Benzolthiosulfonsaures Kalium und Phosphoroxychlorid.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Oxychlorid[1]) auf das Salz äusserst heftig ein, indem es sich in Folge der Aufnahme von Schwefel gelb färbt. Ein sehr allmählich und unter guter Kühlung hergestelltes Gemenge von bei 130° getrocknetem und feingepulvertem thiosulfonsaurem Kalium mit soviel Oxychlorid, dass dasselbe einen dünnen Brei bildete, wurde mehrere Stunden, zuerst gelinde, dann bis zum schwachen Sieden erhitzt, worauf das erkaltete Reactionsproduct langsam unter guter Kühlung in verdünnte überschüssige Sodalösung gegossen wurde. Das darin unlösliche, dickliche Oel Oe gab beim Kochen mit wässerigem Ammoniak, unter theilweiser Lösung, grosse Mengen des Amides der Benzolsulfousäure (Schmp. 148°), nur kleinste Mengen von benzolthiosulfonsaurem Salz, konnte also wesentlich nur aus Benzolsulfonchlorid bestehen, das gesuchte Chlorid: $C_6H_5S_2OCl$, wenn überhaupt, lediglich in ganz untergeordneter Menge enthalten. Das in Ammoniak unlöslich gebliebene Oel, den geringeren, etwa den vierten Theil von Oe ausmachend, enthielt als wesentlichsten Bestandtheil Benzoldisulfoxyd[2]): $C_6H_5SO_2 . S . C_6H_5$.

Es wurde demgemäss durch Behandlung mit siedender Kalilauge leicht in Phenyldisulfid und benzolsulfinsaures Salz, d. s. die Spaltungsproducte des Thioäthers durch Kali, übergeführt.

Aus diesem Versuche ergiebt sich soviel mit völliger Gewissheit, dass bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf benzolthiosulfonsaures Salz die grösste Menge dieses in Benzolsulfonchlorid übergeführt wird, eine Reaction, die in einem Ersatze der Gruppe SKa des Salzes durch Cl des Oxychlorides besteht, und dass demnach dem letzteren gegenüber das Thiosalz sich wie eine einen Schwefelwasserstoffrest (SH) enthaltende Verbindung und nicht wie eine Hydroxylverbindung verhält. Welche Schicksale die Reste der unter Bildung von Benzolsulfonchlorid aufeinander einwirkenden Körper, die Gruppen SKa und

[1]) Frisch rectificirtes, von Salzsäure möglichst freies Präparat.

[2]) Benzoldisulfoxyd wird durch kochendes wässriges Ammoniak nur sehr langsam in Disulfid und Sulfinsäuresalz zerlegt.

PO, erleiden, ob diese etwa, vielleicht nur vorübergehend, sich zu einer Verbindung $PO(SKa)_3$ vereinigen und worauf ferner die Bildung des Disulfoxydes zurückzuführen ist, das sind Fragen, die sich erst auf der Grundlage weiterer Versuche beantworten lassen, die ausserhalb des Rahmens unserer vorliegenden Arbeit lagen, weshalb wir davon Abstand nahmen. So viel steht aber fest, dass der Weg zum Benzolsulfonchlorid bei der fraglichen Reaction nicht über das benzolsulfinsaure Salz gehen kann, welches aus dem Thiosalze durch Verlust von Schwefel entstehen könnte. Das wird dadurch bewiesen, dass Phosphoroxychlorid auf das Sulfinsäuresalz, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, allerdings sehr lebhaft einwirkt, aber keineswegs unter Bildung von Benzolsulfonchlorid. Das durch Erhitzen des trocknen Natriumsalzes mit einem Ueberschuss von Oxychlorid während einiger Stunden erhaltene, reichlich Chlornatrium enthaltende Product gab beim Eingiessen in überschüssige Sodalösung eine gelblich-weisse, schleimige Masse M, die nur sehr schwach nach Benzolsulfonchlorid roch und beim Kochen mit Ammoniakflüssigkeit keine nennenswerthe Menge von Benzolsulfonamid lieferte. Das in der Ammoniakflüssigkeit nicht Lösliche von M, weitaus den grössesten Theil des Productes ausmachend, erstarrte bald und war in Alkohol sowie anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln völlig unlöslich, bestand demnach wohl aus Condensationsproducten der Sulfinsäure, wie sie schon früher von dem Einen von uns wiederholt beobachtet worden sind[1]).

II. Benzolthiosulfonsaures Kalium und Phosphorchlorür.

Der Versuch, welcher wie der im Vorhergehenden beschriebene angestellt wurde, ergab beim Eintragen des Reactionsproductes - P - in überschüssige Sodalösung unter beträchtlicher Abscheidung von Schwefel ein dickliches Oel - Oe -, welches beim Behandeln mit wässrigem Ammoniak reichliche Mengen von Toluolsulfonamid, nur Spuren von Thiosulfonsäuresalz lieferte, also in seinem ammoniaklöslichen Theile fast nur aus Toluolsulfonchlorid bestehen konnte. Das ammoniakunlösliche Product von Oel erstarrte nach einiger Zeit und bestand wesentlich aus Phenyldisulfid. In der wässrigen, beim Eintragen des Productes P in Sodalösung entstandenen Flüssigkeit liessen sich reichliche Mengen von Phosphorsäuresalz nachweisen, so dass angenommen werden darf, dass das Phosphorchlorür auf den grössten Theil des

---

[1]) Vergl. Anm. 1 auf S. 2185 der Abhandl. von R. Otto und C. Pauly: Zur Kenntniss und Bildung der Constitution des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds in diesen Berichten Bd. X. Auch bei spontaner Zersetzung des Benzoldisulfoxyds, durch monatelanges Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure entstehen solche Producte.

Thiosalzes reducirend — unter Bildung von Phenyldisulfid und Oxychlorid etwa im Sinne der Gleichung:

$$6\,C_6H_5SO_2SKa + 9\,PCl_3 = 3(C_6H_5)_2S_2 + 6\,S + 3\,KaCl + 8\,POCl_3 + Ka_3PO_4.$$

eingewirkt hatte. Dass auch auf benzolsulfinsaures Natrium Phosphorchlorür unter Bildung von Phenyldisulfid reagirt, haben wir endlich durch einen besonderen Versuch dargethan. Dieser, der analog dem erwähnten der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf benzolsulfinsaures Natrium angestellt wurde, ergab ein in der Sodalösung unlösliches krystallinisches Product, welches aus Alkohol in den für Phenyldisulfid charakteristischen, bei 60° schmelzenden Nadeln krystallisirte. In der wässrigen Salzlösung liessen sich reichliche Mengen von phosphorsaurem Salze nachweisen.

Das Verhalten des Phosphorchlorürs gegen das benzolsulfinsaure Salz lässt sich durch die Gleichung:

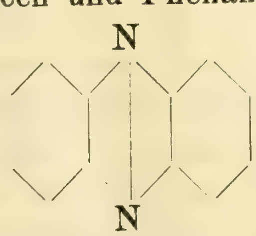
$$6\,C_6H_5SO_2Na + 9\,PCl_3 = 3(C_6H_5)_2S_2 + 3\,NaCl + 8\,POCl_3 + PO_4Na_4$$

ausdrücken.

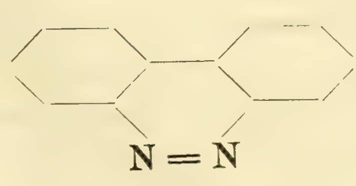
618. Ernst Täuber: Zur Kenntniss des Diphenylenazons.

(Eingegangen am 3. December.)

Das Diphenylenazon, dessen Synthese kürzlich [1]) beschrieben wurde, ist ein Isomeres des Phenazins oder Azophenylens. Die beiden Verbindungen stehen zu einander in denselben Beziehungen wie Anthracen und Phenanthren:



Phenazin.



Diphenylenazon.

Diese Beziehungen fordern zu einem Vergleich der beiden Körper auf.

Das Diphenylenazon wurde deshalb noch etwas eingehender untersucht als dies bisher geschehen ist, und zwar unter besonderer Berücksichtigung der für das Azodiphenylen von seinem Entdecker Claus in einer Reihe von Abhandlungen, welche in den Jahrgängen V bis VIII dieser Berichte erschienen sind, angegebenen Eigenschaften.

[1]) Diese Berichte XXIV, 3081 ff.

Ich gebe zunächst eine Beschreibung des Diphenylenazons, soweit dies nicht bereits geschehen und knüpfe daran eine Vergleichung mit dem Phenazin.

Das Diphenylenazon oder Phenazon, wie ich es abgekürzt nennen will, lässt sich nur schwierig sublimiren, wiewohl es fast unzersetzt flüchtig ist. Das Sublimat besteht aus hell grünlichgelben flachen Nadeln von dem früher angegebenen Schmelzpunkt 156°.

Mit Wasserdämpfen ist das Phenazon nicht flüchtig.

Die frühere Angabe, dass die Salze desselben nur in Lösung beständig seien, bedarf einer Berichtigung.

Zunächst lässt sich ohne Schwierigkeiten ein Gold- und ein Platindoppelsalz darstellen. Beide Salze sind in Wasser sehr schwer löslich und krystallisiren in gelben Nädelchen. Das bei 120° getrocknete Platindoppelsalz wurde analysirt und ergab den für die Formel $PtCl_4 2(C_{12}H_8N_2HCl)$ berechneten Platingehalt.

	Gefunden	Berechnet
Platin	25.1	25.26 pCt.

Das chromsaure Salz lässt sich gleichfalls sehr leicht erhalten. Man löst das Phenazon in verdünnter Schwefelsäure, fügt zu der heissen Lösung eine ebensolche Lösung von überschüssiger Chromsäure und lässt erkalten. Das chromsaure Salz scheidet sich dann in Form schöner rother Nädelchen aus, die sehr schwer löslich sind.

Die Pikrinsäureverbindung des Phenazons wird schön krystallisirt erhalten, wenn man sehr verdünnte heisse benzolische Lösungen der beiden Componenten zusammengiesst. Beim Erkalten scheidet sich die äusserst schwer lösliche Verbindung in braunen Nadeln, die zu federartigen Gebilden verwachsen sind, aus. Das Pulver des Pikrats ist schwefelgelb, es schmilzt bei 194°, sintert jedoch schon von 190° an zusammen.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes stellt man eine heissgesättigte Lösung des Phenazons in überschüssiger circa 15 procentiger Salzsäure her und lässt die Lösung langsam erkalten; dabei scheidet sich das salzsaure Salz in broncefarbigen glänzenden flachen Prismen aus, die sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen lassen ohne sich zu verändern. Im Vacuum dagegen und schon bei gelindem Erwärmen verlieren sie die Salzsäure, was sich durch Verwittern der Krystalle kundgiebt. Ebenso wird das Salz durch Wasser dissociirt.

Gegen Oxydationsmittel ist das Phenazon ausserordentlich beständig. 0.5 g desselben wurden mit einer Auflösung von 5 g Chromsäure in 50 ccm Wasser, der noch 2 g Schwefelsäure zugefügt waren, 10 Stunden lang gekocht. Aus der erkaltenden Lösung krystallisirte chromsaures Phenazon in reichlicher Menge. Dasselbe lieferte 0.3 g reine Base zurück. Berücksichtigt man, dass das chromsaure Salz

in Wasser ein wenig löslich ist, so scheint die Chromsäure überhaupt nicht oxydirend gewirkt zu haben.

Ebensowenig wirkten Kaliumpermanganat und verdünnte Salpetersäure oxydirend.

Das Verhalten des Phenazons gegen Reductionsmittel ist bereits in der ersten Abhandlung eingehend geschildert worden. Es wurde erwähnt, dass Natriumamalgam keine sichtbare Wirkung hervorbringt, dass dagegen durch Zink und Salzsäure die Azogruppe in die Hydrazogruppe übergeführt wird unter Bildung des Diphenylenhydrazons, einer sehr oxydablen Verbindung.

Bezüglich der Bildung des Hydrazons sei bemerkt, dass dieselbe auch durch Zinn und Salzsäure herbeigeführt werden kann, dass dagegen eine Auflösung von Zinnchlorür in Salzsäure anscheinend ganz ohne Wirkung ist; denn die Lösung behält auch beim Kochen ihre intensiv gelbe Farbe.

Da Claus das Azophenylen durch alkoholisches Schwefelammon zum Hydrazophenylen, einer wohl charakterisirten Verbindung reducirt hat, so wurde auch das Verhalten des Phenazons gegen jenes Reagens studirt. Es zeigte sich, dass hierbei keine Veränderung eintritt.

Das Verhalten des Phenazons gegen Brom ähnelt dem des Phenazins.

Fügt man zur Lösung des Phenazons in Benzol Brom, so fällt ein ziegelrother krystallinischer Niederschlag. Derselbe nimmt beim Trocknen eine rein gelbe Färbung an, ohne jedoch sein Brom zu verlieren; denn auch die während 5 Stunden bei 100° getrocknete Substanz besitzt noch einen starken Bromgehalt.

Vergleichen wir die Eigenschaften des Phenazins mit denen des Phenazons, so beobachten wir in vielen Punkten Uebereinstimmung. Immerhin fehlt es nicht an charakteristischen Unterschieden, die ich hier zusammenstellen will:

Das Phenazin ist mit Wasserdämpfen flüchtig, das Phenazon ist es nicht. Das Phenazin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, das Phenazon mit schwefelgelber Farbe.

Das Phenazin wird durch alkoholisches Schwefelammon und auch durch Zinnchlorür zur Dihydroverbindung reducirt, dieselbe löst sich mit grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Das Phenazon bleibt bei der gleichen Behandlung unverändert; durch Zinn und Salzsäure oder durch Zink und Salzsäure wird es dagegen zur Hydrazoverbindung reducirt. Dieselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit derselben gelben Farbe wie das Azon.

Das Phenazin schmilzt bei 171°, das Phenazon bei 156°.

Die gelbe Pikrinsäureverbindung des Phenazins erweicht von

160° an, und schmilzt zwischen 180 und 190°. Die braune Pikrinsäureverbindung des Phenazons bleibt bis 190° unverändert und schmilzt bei 194°.

Dies sind die augenfälligsten Unterschiede der beiden isomeren Verbindungen; sie sind gewiss ausreichend um im gegebenen Falle zu entscheiden, welche von beiden vorliege.

Zum Schlusse sei bemerkt, dass auch einige andere Dinitrokörper, welche eine neue Ringschliessung mittelst der Azogruppe möglich erscheinen lassen, wie z. B. β-Dinitronaphtalin (1.8) der Behandlung mit Natriumamalgam unterworfen worden sind. Die Versuche sind noch nicht weit genug gediehen, um darüber berichten zu können.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

619. Emanuel Glatzel: Ueber das Antimonsulfophosphat, $SbPS_4$.

(Eingegangen am 1. December.)

Das Antimonsulfophosphat, $SbPS_4$, lässt sich in doppelter Weise gewinnen, entweder durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf Phosphorpentasulfid oder von Antimontrisulfid auf Phosphorpentasulfid. Der Darstellung liegen folgende Gleichungen zu Grunde:

$$SbCl_3 + P_2S_5 = SbPS_4 + PSCl_3 \text{ und } Sb_2S_3 + P_2S_5 = 2\,SbPS_4.$$

Wird das Antimonsulfophosphat aus Antimontrichlorid und Phosphorpentasulfid bereitet, so verfährt man am besten folgendermaassen: Man bringt 40 g Phosphorpentasulfid und 80 g Antimontrichlorid, von letzterem also etwa doppelt so viel, als die nach der ersten Gleichung berechnete Menge beträgt, in fein zerriebenem Zustande in eine Glasretorte, mischt die Stoffe in derselben durch Umschütteln und erwärmt die Retorte mit aufwärts gekehrtem Halse etwa eine Stunde lang, auf einem Sandbade, mittels eines Bunsen'schen Einbrenners. Das Antimontrichlorid kommt hierdurch bald zum Schmelzen, und es beginnt ganz unmerklich die Einwirkung desselben auf das Phosphorpentasulfid. Nach der angegebenen Zeit stellt man die Retorte mit nach unten zu geneigtem Halse auf ein Drahtnetz und erhitzt dieselbe durch einen Dreibrenner. Hierbei destillirt Thiophosphorylchlorid, $PSCl_3$, und das überschüssig verwendete Antimontrichlorid ab, und es bleibt das entstandene Antimonsulfophosphat als hellgelb gefärbte Masse in der Retorte zurück. Nach erfolgter Destillation entfernt man das Drahtnetz und erhitzt die Retorte über

freiem Feuer weiter. Hierdurch schmilzt die Masse sehr bald zu einer braunen Flüssigkeit zusammen, welche beim Erkalten radialfaserig erstarrt. Setzt man nach dem Einschmelzen des Antimonsulfophosphats das Erhitzen längere Zeit fort, so tritt eine Zersetzung des Präparates ein und es destillirt zum Theil Phosphorpentasulfid ab, während in der Retorte ein Product zurückbleibt, welches bei der Abkühlung zu einer rubinrothen, amorphen Masse erstarrt.

Stellt man das Antimonsulfophosphat aus Antimontrisulfid und Phosphorpentasulfid her, so bringt man passend 40 g gepulvertes Schwefelantimon, sogenanntes Antimonium crudum, und 50 g gepulvertes Phosphorpentasulfid, also von letzterem etwa doppelt so viel, als die nach obiger Gleichung berechnete Menge beträgt, in eine Glasretorte, mischt die Substanzen in derselben durch Umschütteln und erwärmt die Retorte langsam auf einem Drahtnetze durch einen Einbrenner. Hierdurch tritt bald eine Verflüssigung des Retorteninhalts ein. Nach etwa einer Stunde giebt man mittels eines Bunsen'schen Dreibrenners, zuletzt unter Entfernung des Drahtnetzes, stärkere Hitze und destillirt den Ueberschuss des Phosphorpentasulfids ab. Das Erhitzen ist zu unterbrechen, sobald sich das überschüssig angewendete Phosphorpentasulfid im Halse und an dem oberen Theile der Retorte abgesetzt hat, weil sonst, wie bei der Darstellung des Präparates nach der ersten Methode, eine Zersetzung desselben eintreten würde. Das in der Retorte zurückbleibende Product bildet das fertige Antimonsulfophosphat.

Das Antimonsulfophosphat ist ein fester Körper, welcher aus radial angeordneten, oft centimeterlangen Fasern besteht, die schwefelgelb gefärbt sind und starken Seidenglanz besitzen. Es bildet beim Zerreiben eine strohartig aussehende, verfilzte Masse, die etwas nach Schwefelwasserstoff riecht, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure, Benzol und Eisessig ist und sich beim Kochen mit starker Salpetersäure, mit Königswasser und concentrirter Schwefelsäure, ebenso mit Kali- und Natronlauge, sowie mit Ammoniak zersetzt. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, mit fahler Flamme.

Das Antimonsulfophosphat wurde in der Weise analysirt, dass in einer Probe das Antimon und der Schwefel, in einer zweiten der Phosphor bestimmt wurde. Für die ersten Bestimmungen wurde die fein zerriebene Substanz mit Wasser in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen gespült, zu derselben etwas Weinsäure gesetzt, darauf Salpetersäure und Brom hinzugefügt und dann das Kölbchen 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde das Kölbchen erwärmt, wobei völlige Lösung der Substanz eintrat. Die Lösung wurde darauf vorsichtig bis zur Trockniss abgedampft, die trockene Masse unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wieder in Lösung ge-

bracht und aus dieser mit Chlorbaryum die Schwefelsäure abgeschieden. Darauf wurde das überschüssig verwendete Chlorbaryum aus dem Filtrate durch Schwefelsäure entfernt, dann das Antimon mit Hülfe von Schwefelwasserstoff gefällt und schliesslich im Kohlensäurestrom als Antimontrisulfid bestimmt. Zur Feststellung des Phosphorgehaltes wurde eine zweite Probe, ohne Zusatz von Weinsäure, nur unter Verwendung von Salpetersäure und Brom zersetzt, um später die Bildung von basisch weinsaurer Magnesia zu verhindern, darauf durch die Flüssigkeit, welche Antimonoxyd resp. Antimonsäure ausgeschieden enthielt, Schwefelwasserstoff geleitet, das so erhaltene Schwefelantimon abfiltrirt, aus dem Filtrate der Schwefelwasserstoff durch Abdampfen entfernt, dann die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Für jede Analyse wurde stets genau 1 g Substanz verwendet. Bei der Untersuchung zweier aus Antimontrichlorid und Phosphorpentasulfid dargestellten Präparate wurden gefunden:

I. 0.5869 g Sb_2S_3, 0.4061 g $Mg_2P_2O_7$, 3.3427 g $BaSO_4$ und
II. 0.6094 g Sb_2S_3, 0.3889 g $Mg_2P_2O_7$, 3.2909 g $BaSO_4$.

Die Analysen zweier aus Antimontrisulfid und Phosphorpentasulfid gewonnenen Producte lieferten:

III. 0.5955 g Sb_2S_3, 0.3814 g $Mg_2P_2O_7$, 3.3760 g $BaSO_4$ und
IV. 0.6113 g Sb_2S_3, 0.4011 g $Mg_2P_2O_7$, 3.3178 g $BaSO_4$.

Hieraus berechnen sich die in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellten Resultate, welche beweisen, dass den untersuchten Präparaten die Formel »$SbPS_4$« zukommt.

1. Formel des Antimonsulfophospats	2. Atomgewichte	3. Berechnete procentische Zusammensetzung	4. Gefundene procentische Zusammensetzung zweier aus $SbCl_3$ und P_2S_5 dargestellten Präparate I.	II.	zweier aus Sb_2S_3 und P_2S_5 dargestellten Präparate III.	IV.
Sb	122.00	43.44 pCt.	42.12 pCt.	43.73 pCt.	42.73 pCt.	43.87 pCt.
P	30.96	11.02 »	11.35 »	10.87 »	10.66 »	11.21 »
4 S	127.92	45.54 »	45.96 »	45.25 »	46.32 »	45.62 »
$SbPS_4$	280.88	100.00 pCt.	99.43 pCt.	99.85 pCt.	99.71 pCt.	100.70 pCt.

Mit der Herstellung anderer Sulfophosphate bin ich beschäftigt.

Breslau, im December 1891.

Laboratorium der Königl. Oberrealschule.

620. Wilhelm Koenigs und R. W. Carl: Ueber Condensationen von Isoamylen und von Styrol mit Phenolen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. November.)

Ueber die Fähigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe, sich unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure an aromatische Verbindungen anzulagern, haben gleichzeitige Mittheilungen von Kraemer[1]), Spilker und Eberhardt einerseits, von Königs[2]) andererseits berichtet.

Kraemer hat in Verfolg seiner schönen Untersuchungen über die bei der Rohbenzolwäsche verlaufenden chemischen Processe constatirt, dass das im Rohbenzol enthaltene Styrol sich bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure leicht mit Xylol und anderen Homologen des Benzols vereinigt, während das trägere Benzol nicht mit Styrol reagirt.

Koenigs hatte gleichzeitig beobachtet, dass verschiedene ungesättigte Kohlenwasserstoffe: Isoamylen, Styrol, Dihydronaphtalin und einige Terpene sich an Phenole anlagern, wenn man die betreffenden Mischungen mit Eisessigschwefelsäure behandelt. Er hatte so aus Isoamylen und Phenol das *p*-Isoamylphenol, aus Styrol und Phenol ein Oxydiphenyläthan oder Phenolbenzoläthan[3]) und aus Dihydronaphtalin und Phenol ein Tetrahydronaphtalinphenol erhalten. Nach Bekanntwerden dieser Versuche des Einen von uns hat Hr. Kraemer, welcher ebenfalls schon die Addition eines Phenols, des *m*-Kresols, an Styrol beobachtet hatte, demselben mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit das weitere Studium der Verbindungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Phenolen überlassen. Wir erlauben uns, im Folgenden über einige von uns erhaltene Resultate kurz zu berichten.

Durch Vereinigung von Isoamylen mit Thymol gewannen wir ein prächtig krystallisirtes Isoamylthymol. Das Styrol vermag sich nach unseren Versuchen an die drei Kresole sowie an die beiden

[1]) Kraemer und Spilker, diese Berichte XXIII, 3169, Kraemer, Spilker und Eberhardt, diese Berichte XXIII, 3269.

[2]) Koenigs, diese Berichte XXIII, 3144 und XXIV, 179.

[3]) Die Bezeichnung Phenolbenzoläthan, Kresolbenzoläthan scheint mir klarer zu sein als die Namen Oxydiphenyläthan, Oxytolylphenyläthan oder Kresylphenyläthan. Bezeichnet man doch auch die ganz analog constituirten Condensationsproducte von Acetaldehyd mit Phenol und Thymol als Diphenoläthan und Dithymoläthan, diese Berichte XI, 283 und 287. Nach einem ähnlichen Prinzip sind ferner die gemischten Azoverbindungen benannt z. B. Phenolazobenzol, Naphtolazoxylolsulfosäure etc.

Naphtole anzulagern. Die schon früher von Koenigs geäusserte Vermuthung, dass dem von ihm aus Styrol und Phenol erhaltenen Phenolbenzoläthan die Formel $\underset{CH_3}{C_6H_5-\dot{C}H-C_6H_4.OH}$ zukomme, haben wir nun bestätigt gefunden, indem es uns gelang, den Methyläther dieser Verbindung zu *p*-Methoxybenzophenon zu oxydiren. Nach der von Kraemer ursprünglich bevorzugten Interpretation der Condensationen von Styrol mit homologen Benzolen bot die Untersuchung der Additionsproducte des Styrols mit Homologen des Phenols z. B. den Kresolen besonderes Interesse dar. Wenn bei diesen Condensationen wirklich die Methylgruppen unmittelbar betheiligt sein sollten, wie Kraemer auf Grund des indifferenten Verhaltens des Benzols anzunehmen geneigt war, wenn also bei der Vereinigung eines Kresols mit dem Styrol der Kohlenstoff der Methylgruppe des ersteren, mit einem der beiden Kohlenstoffatome der Seitenkette des Styrols in Bindung treten sollte, so musste die Constitution der entstandenen Verbindung durch die Formel I oder II ausgedrückt werden. Wenn dagegen die Condensation zwischen Kresol und Styrol ebenso verlief, wie zwischen Phenol und Styrol, so musste dem Product die Formel III zukommen:

I.

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2C_6H_4OH,$$

II.

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}.CH_2.C_6H_4OH,$$

III.

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}.C_6H_3<^{CH_3}_{OH}.$$

Der Versuch hat zu Gunsten der Formel III entschieden, da der Methyläther des durch Vereinigung von *o*-Kresol mit Styrol gewonnenen *o*-Kresolbenzoläthans bei der Oxydation ein Benzophenonderivat,

$$C_6H_5.CO.C_6H_3<^{CH_3}_{OCH_3},$$

lieferte; dasselbe erwies sich als identisch mit einem Product, welches wir durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von *o*-Kresolmethyläther, $C_6H_4<^{CH_3}_{OCH_3}$, und Benzoylchlorid darstellen konnten.

Die Addition von Styrol an die Phenole erfolgt demnach so, dass das mittelständige (α)-Kohlenstoffatom des Styrols mit einem Kernkohlenstoff des betreffenden Phenols in Bindung tritt, indem das Wasserstoffatom von diesem an das endständige (ω)-Kohlenstoffatom

des Styrols wandert. Der Vorgang lässt sich also bei den Kresolen durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} C_6H_3<^{CH_3}_{OH} \\ | \\ \leftarrow H \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5 . CH . C_6H_3<^{CH_3}_{OH} \\ | \\ CH_3 \end{array} .$$

Die Methylgruppe der Kresole bleibt bei diesen Condensationen ganz aus dem Spiele. Die Bildung des *p*-Isoamylphenols und des *p*-Phenolbenzoläthans zeigt, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Vorliebe in die *p*-Stellung zum Hydroxyl eintreten. Aehnliches findet ja auch bekanntlich bei einer ganzen Reihe sonstiger Condensationen von Phenolen statt z. B. bei der Bildung des Aurins, den Oxy- und Methoxybenzophenonsynthesen von Doebner und Gattermann, sowie bei dem von Liebermann[1]) aufgefundenen Verfahren zur Darstellung homologer Phenole etc. Der Umstand, dass nach unseren Versuchen auch *β*-Naphtol und *p*-Kresol sich mit Styrol vereinigen können, beweist indessen, dass die von uns studirte Reaction nicht ausschliesslich auf die *p*-Stellung beschränkt ist. Vielleicht repräsentiren die in einigen Fällen von uns beobachteten, aber noch nicht genügend gereinigten Nebenproducte, welche neben den Para-Derivaten entstehen, die correspondirenden Orthoverbindungen. Auch die von Liebermann[2]) kürzlich ausgeführte Synthese des Phenylhydrocumarins und der Oxydiphenylpropionsäure aus Phenol und den Carbonsäuren des Styrols, der Zimmtsäure und Allozimmtsäure, deutet darauf hin, dass der Eintritt ungesättigter Reste nicht blos in der *p*-Stellung, sondern zum Theil wohl auch in der *o*-Stellung erfolgt.

Verfahren zur Darstellung der Additionsproducte.

Bei den Condensationen von Isoamylen und von Styrol mit den Phenolen verfuhren wir im Allgemeinen folgendermaassen. Aequimoleculare Mengen der beiden Componenten wurden mit einem erkalteten Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 9 Vol. Eisessig übergossen; wir nahmen auf je 1 g des Phenols 1 ccm Schwefelsäure. Das durchgeschüttelte Gemisch blieb etwa vier Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen; es hatte sich dann meistens dunkelroth gefärbt.

Darauf wurde mit ca. 4 Vol. Wasser verdünnt, die Säuren durch Ammoniak nahezu abgestumpft, schliesslich mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt und das ausgeschiedene meist zähflüssige Oel in Aether aufgenommen. Der Aether-Rückstand wurde mit einer Menge Kali aufgenommen, welche hinreichen würde, um, falls alles Phenol

[1]) Liebermann, diese Berichte XIV, 1844 und XV, 151.

[2]) Liebermann und Hartmann, diese Berichte XXIV, 2582.

als Acetylverbindung vorhanden wäre, diese zu verseifen und das Phenol in Lösung zu halten. Nach zweistündigem Kochen wurde der Alkohol abdestillirt und der alkalische Rückstand soweit mit Wasser verdünnt, dass die Kalisalze der Phenole, die in überschüssiger concentrirter Lauge zum Theil schwer löslich sind, sich klar lösen; sollte durch zu grosse Verdünnung oder durch Mangel an Alkali ein Theil des Phenols ausgeschieden sein, so fügt man noch etwas Alkali hinzu. Die alkalische Lösung wird von ausgeschiedenen braunen Harzmassen filtrirt, das Filtrat angesäuert und mit Wasserdampf von 100° destillirt, bis die ganze Menge des noch unangegriffenen, zur Condensation angewandten Phenols übergegangen ist, bis also Proben des Destillats nicht mehr die für die betreffenden Phenole charakteristischen Reactionen zeigen. Die neugebildeten Phenole destilliren mit Ausnahme des Amylthymols mit gewöhnlichem Wasserdampf nur sehr schwer und langsam über. Sie werden mit überhitztem Dampf übergetrieben, indem man den Destillirkolben im Oelbad auf 160—170° erwärmt und dann überhitzten Wasserdampf hindurchleitet. Dabei bleiben meistens in Alkali lösliche Harze zurück, wahrscheinlich complicirtere secundäre Condensationsproducte, wie sie durch die weitere Einwirknng von Styrol auf die primär gebildeten Verbindungen entstehen könnten.

$$\text{Isoamylthymol, } C_6H_2 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ OH & (3) \\ C_3H_7 & (4) \\ C_5H_{11} & (6?). \end{cases}$$

Dasselbe wird durch Anlagerung von käuflichem Isoamylen (Siedepunkt 36—44°) an Thymol erhalten; es lässt sich von letzteren zum grössten Theil schon durch fractionirte Destillation mit gewöhnlichem Wasserdampf trennen, indem es natürlich langsamer übergeht und leichter erstarrt als das niedere Homologe. Zur völligen Reinigung wurde das übergegangene schön krystallisirte Phenol mit überschüssiger fünfzehnprocentiger Natronlauge im Wasserbade erwärmt; das Thymol geht in Lösung, während das Natronsalz des Amylthymols in der überschüssigen Lauge schwer löslich ist und sich bei raschem Erkalten und kräftigem Umschütteln in Krystallen ausscheidet. Das durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Amylthymol wurde nochmals vermittelst des Natronsalzes gereinigt; die Ausbeute betrug über 50 pCt. vom angewandten Thymol. Durch Umkrystallisiren aus leichtflüchtigem Ligroïn erhält man sehr leicht prachtvolle durchsichtige Krystalle von Amylthymol, welche bei 76.5° schmelzen.

0.1786 g der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.5354 g Kohlensäure und 0.1768 g Wasser.

0.1884 g Substanz bei 100° getrocknet gaben 0.5650 g Kohlensäure und 0.1913 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{15}H_{24}O$
C	81.76	81.79	81.82 pCt.
H	10.99	11.28	10.91 »

Das Amylthymol siedet unzersetzt bei 275° (uncorr.) unter 716 mm Bar. Es löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es fast geruchlos, beim Kochen mit Wasser aber riecht es entfernt an Moschus erinnernd, gleichzeitig aber stechend und kratzend, zum Husten reizend. Von verdünnten Alkalilaugen wird es leicht aufgenommen. Lösungen in etwas concentrirten kalten Laugen z. B. 12—15 procentiger Kalilauge trüben sich beim Erwärmen.

Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Haushofer verdanken wir die folgenden krystallographischen Angaben über das Isoamylthymol.

»Krystallsystem monoklin

$$a:b:c = 2.5136:1:2.4997$$
$$\beta = 68^0\,16'$$«.

»Farblose Krystalle der Combination $\infty P \infty$ (100), oP (001), ∞P (110), $P\infty(10\bar{1})$, nach der Orthodiagonale prismatisch gestreckt.

	Gemessen	Berechnet
$(110):(\bar{1}10)$ =	* 133° 38′	— —
(110):(001) =	* 98° 23′	— —
$(001):(\bar{1}01)$ =	* 124° 22′	— —
(001):(100) =	111° 44′	111° 44′
$(110):(10\bar{1})$ =	102° 57′	102° 41′

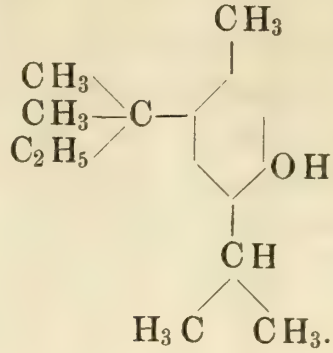
Ausgezeichnet spaltbar nach der basischen Fläche.«

Bei der Anlagerung an das Thymol wird das Amylen wahrscheinlich ebenso wie beim Phenol in die *p*-Stellung zum Hydroxyl treten. Das zur Darstellung des Amylthymols angewandte käufliche Amylen wird aus Gährungs-Amylalkohol durch Erhitzen mit Chlorzink dargestellt und enthält nach Wischnegradsky [1]) als Hauptbestandtheil Trimethyläthylen, $\frac{CH_3}{CH_3}>C:CH.CH_3$, welches bei successiver Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und von Wasser Amylenhydrat $\frac{CH_3}{CH_3}>COH.CH_2.CH_3$, bildet.

Da sich unter den Bedingungen der in Rede stehenden Condensation wahrscheinlich intermediär der saure Schwefelsäureäther dieses

[1]) Wischnegradsky, Ann. Chem. Pharm. 190, 328.

tertiären Alkohols bildet: $\frac{CH_3}{CH_3}{>}C(OSO_3H).CH_2.CH_3$, so wird dem von uns dargestellten Amylthymol die Constitutionsformel zukommen:



p-Phenolbenzoläthan, $C_6H_5 . \underset{CH_3.}{CH} . C_6H_4OH$

Darstellung, Eigenschaften und Analyse dieses durch Vereinigung von Styrol mit Phenol entstehenden Körpers sind schon in der vorläufigen Notiz von Koenigs mitgetheilt worden. Die Reinigung der mit überhitztem Wasserdampf übergetriebenen Substanz kann man entweder, wie damals angegeben, vermittelst der krystallisirten Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 83° oder einfacher mittelst des Natronsalzes erreichen, welches in überschüssiger fünfzehnprocentiger Natronlauge schwer löslich ist. Auf beiden Wegen erhält man aus 100 Theilen Phenol über 40 Theile krystallisirtes Phenolbenzoläthan vom Schmelzpunkt 57—58°. Daneben scheint sich ein flüssiges Isomeres zu bilden, dessen Natronsalz in der überschüssigen Alkalilauge gelöst bleibt.

Das Phenolbenzoläthan ist nicht unzersetzt flüchtig; selbst bei der Destillation im stark luftverdünnten Raum (bei 16 mm Druck) schien schon theilweise Zersetzung stattzufinden, da das Product nicht mehr ganz in Alkali löslich war.

Oxydation des Methyläthers des *p*-Phenolbenzoläthans zu *p*-Methoxybenzophenon.

Zur Methylirung wurde 1 g krystallisirtes *p*-Phenolbenzoläthan vom Schmelzpunkt 57—58° (1 Mol.) mit 2 ccm Methylalkohol, 0.6 g Kali (2 Mol.) und 1.5 g Jodmethyl (2 Mol.) unter Rückfluss gekocht. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich Jodkalium ab und es bilden sich zwei Schichten, deren untere aus einem dunklen Oel besteht. Nach einstündigem Sieden wurde der Holzgeist abdestillirt, der Rückstand wiederholt mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und von dem ungelöst bleibenden Oel filtrirt und dieses letztere dann mit Wasserdampf destillirt. Der übergehende Methyläther stellt ein hellgelbes Oel dar. Er wurde mit dem bekannten Oxydationsgemisch von

Kaliumbichromat und Schwefelsäure gekocht, das Oel darauf mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung nach einander mit verdünnter Schwefelsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen und der Aether-Rückstand schliesslich mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillat schieden sich weisse Krystalle ab, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt in grossen farblosen messbaren Krystallen vom Schmelzpunkt 61° erhalten wurden. Die Analyse [1]) ergab Zahlen, welche mit den für ein Methoxybenzophenon berechneten Werthen nahe übereinstimmen.

0.1336 g im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferte 0.3850 g Kohlensäure und 0.0696 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$
C	78.6	79.2 pCt.
H	5.8	5.7 »

Der Schmelzpunkt sowie das Verhalten gegen Lösungsmittel weisen darauf hin, dass der Methyläther des *p*-Oxybenzophenons vorlag, welchen Rennie [2]) sowohl wie Hantzsch [3]) beschrieben haben. Zum Vergleich stellten wir denselben dar, indem wir nach den Angaben von Doebner [4]) durch Erhitzen von Phenol und Benzoylchlorid mit Chlorzink und darauf folgende Verseifung das *p*-Oxybenzophenon darstellten und dieses dann in den Methyläther überführten. In Schmelzpunkt, Geruch, Löslichkeitsverhältnissen zeigte sich zwischen beiden Producten völlige Uebereinstimmung. Eine krystallographische Vergleichung, für welche wir Hrn. Dr. de Neufville zu Dank verpflichtet sind, ergab die vollständige Identität der beiden auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Substanzen.

Die Oxydation des Methyläthers des *p*-Phenolbenzoläthans zu *p*-Methoxybenzophenon gelingt übrigens auch durch längeres Kochen mit Braunstein oder Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure.

o-Kresolbenzoläthan, $C_6H_5 . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} . C_6H_3{<}^{CH_3\ (1)}_{OH\ \ (2)}$.

Wir erhielten dasselbe durch Condensation von Styrol mit Orthokresol; bei der Reinigung des Products verfuhren wir wie oben angegeben. Das mit überhitztem Wasserdampf bei 160—180° übergetriebene hellgelbe Oel wurde mit reinem Aether aufgenommen und

[1]) Diese Verbrennung sowie alle folgenden wurden im Sauerstoffstrom mittelst Bleichromat im offenen Rohr ausgeführt; die Substanz wurde im Porzellanschiffchen mit gepulvertem Bleichromat überschichtet.

[2]) Rennie, Journ. of the Chem. Soc. 41, p. 227.

[3]) Hantzsch, diese Berichte XXIV, 53.

[4]) Doebner, Ann. Chem. Pharm. 210, 249.

die ätherische Lösung mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb das *o*-Kresolbenzoläthan als ein hellgelber Syrup, den wir nicht zum Krystallisiren bringen konnten.

0.2190 g der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.6786 g Kohlensäure und 0.1479 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}O$
C	84.5	84.90 pCt.
H	7.5	7.55 »

Die Substanz ist nicht unzersetzt flüchtig. In den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ist sie leicht löslich. Von verdünnter Natronlauge wird sie leicht aufgenommen; concentrirte etwa 20procentige Lauge scheidet das Natronsalz krystallinisch ab. Auch nach wiederholtem Lösen und Fällen dieses Salzes gelang es uns nicht, das daraus in Freiheit gesetzte Phenol fest oder krystallisirt zu erhalten. Ebenso wenig wollte die Benzoylverbindung oder der Methyläther krystallisiren.

Oxydation des Methyläthers des *o*-Kresolbenzoläthans.

Die Methylirung wurde in derselben Weise vorgenommen wie beim Phenolbenzoläthan. Der in derselben Weise gereinigte, mit Wasserdampf übergetriebene Methyläther des *o*-Kresolbenzoläthans wurde als gelbes Oel erhalten, welches zwischen 300—310° siedet, in Aceton, Aether, Ligroïn und Chloroform leicht, in Methylalkohol ziemlich schwer und in Wasser sehr wenig löslich ist.

Zur Oxydation wurde derselbe mit stark verdünnter (ca. fünfprocentiger) Schwefelsäure und der vierfachen Menge fein gepulverten Braunsteins, welcher allmählich eingetragen wurde, etwa 15 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, das Filtrat ausgeäthert, der Filterrückstand durch Alkohol von Braunstein befreit und der nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibende Rückstand in dem Aether-Extract des Filtrats gelöst, die ätherische Lösung successive mit Wasser, Soda, welche übrigens nur wenig aufnahm, und dann wieder mit Wasser geschüttelt und der Aether-Rückstand darauf mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers schieden sich die charakteristischen Rhomben des Methyläthers des *o*-Kresolphenylketons aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 80° zeigten. Dasselbe Product konnten wir auch durch Oxydation des Methyläthers mit Kaliumbichromat und Eisessig erhalten, während bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali die Oxydation zu stürmisch verlief und viel harzige Producte ergab.

Das bei 80° schmelzende krystallisirte Oxydationsproduct des Methyläthers des *o*-Kresolphenoläthans zeigte in Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnissen und Krystallform völlige Uebereinstimmung mit dem:

Methyläther des *o*-Kresolphenylketons,

$$C_6H_5 . CO . C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ OCH_3 & (2) \end{matrix}.$$

Zur Darstellung dieses Körpers bedienten wir uns der von Friedel und Crafts aufgefundenen Methode zur Synthese aromatischer Ketone, und zwar schlugen wir dabei dasselbe Verfahren ein, nach welchem Gattermann[1]) zahlreiche Ketone von Phenoläthern gewonnen hat.

Den zu unserm Versuch nöthigen Methyläther des *o*-Kresols, über welchen keine Angaben vorliegen, gewannen wir in einer Ausbeute von etwa 50 pCt. durch mehrstündiges Kochen von 30 g *o*-Kresol (1 Molekül), 80 g Jodmethyl (2 Moleküle) und einer Lösung von 32 g Kali (2 Moleküle) in 160 g Methylalkohol am Rückflusskühler. Nachdem die Ausscheidung des Jodkaliums — nach etwa vier Stunden — beendet war, wurde kalt filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge wiederholt geschüttelt und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet.

Der Aether-Rückstand wurde fractionirt und die zwischen 164 bis 166° übergehende Fraction verwendet. Der Methyläther des *o*-Kresols ist ein wasserhelles Oel von angenehm anisolartigem Geruch, er siedet bei 165° (uncorrigirt) bei 716 mm Barom.

5 g dieses Aethers werden mit 5.5 g Benzoylchlorid in 25 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt. Es findet eine reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoff statt. Nachdem dieselbe aufgehört hat, lässt man noch eine Stunde stehen. Die dunkelrothe Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten; die untere erstarrt im Kältegemisch und wird nach Abgiessen der oberen Schicht vier bis fünf Mal mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Man zersetzt die Aluminiumverbindungen durch Einspritzen von Eiswasser; es fallen braune Flocken aus, welche in Aether gelöst werden. Beim Verdunsten desselben krystallisirt ein rother Körper aus, der, durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, in farblosen, Braunspath ähnlichen Aggregaten erhalten wird. Derselbe schmilzt bei 80°; aus Aether krystallisirt er in grossen flachen

---

[1]) Gattermann, Ehrhardt und Maisch, diese Berichte XXIII, 1199; vergl. auch Hantzsch, ebendaselbst XXIV, 51.

Rhomben oder in Staurolith ähnlichen prachtvollen Zwillingen. Die Ausbeute betrug etwa 75 pCt. vom angewandten Methyläther des *o*-Kresols.

0.1831 g der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.5309 g Kohlensäure und 0.1017 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}O_2$
C	79.1	79.6 pCt.
H	6.2	6.2 »

Hr. Prof. Haushofer hatte die Güte, diesen Methyläther des *o*-Kresolphenylketons in krystallographischer Beziehung zu vergleichen mit dem denselben Schmelzpunkt 80° zeigenden Oxydationsproduct des Methyläthers des *o*-Kresolbenzoläthans.

Wir entnehmen seinen Angaben Folgendes:

»Die beiden Körper stimmen krystallographisch vollkommen überein. Das Krystallsystem ist rhombisch. Die Krystalle stellen rhombische Tafeln mit vorwaltender Basis dar; die Ränder derselben werden durch die Flächen einer Pyramide gebildet«. Gemessen:

$$(001):(111) = 105^{0}46'$$
$$(111):(11\bar{1}) = 148^{0}27'$$
$$(111):(1\bar{1}1) = 106^{0}36'$$
$$(111):(\bar{1}11) = 78^{0}33'.$$

»Eine Berechnung der Axenverhältnisse wurde nicht vorgenommen, da die Messungsresultate in Folge der unvollkommen ausgebildeten, gewöhnlich concaven Pyramidenflächen nicht genau genug erschienen. Ebene der optischen Axen das Brachypinakoïd; auf der Fläche (001) erscheinen im convergenten polarisirten Lichte die Interferenzbilder beider Axen«.

m-Kresolbenzoläthan, $C_6H_5 . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} . C_6H_3 <^{CH_3\ (1)}_{OH\ (3)}$.

Dasselbe entsteht durch Vereinigung von Styrol mit *m*-Kresol; es wurde in derselben Weise gereinigt wie die isomere Verbindung. Die Ausbeute betrug 32.5 g aus 50 g Styrol.

Nach längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin erstarrt dieses Phenol grösstentheils zu einer krystallinischen Masse, welche, durch Aufstreichen auf poröse Thonscherben vom anhaftenden Oel befreit und dann 2 Mal aus kochendem Ligroïn umkrystallisirt, den constant bleibenden Schmelzpunkt 124° zeigte.

0.1771 g der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten öligen Substanz lieferten 0.5520 g Kohlensäure und 0.1212 g Wasser.

0.2193 g der aus Ligroïn umkrystallisirten, bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.6808 g Kohlensäure und 0.1575 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{15}H_{16}O$
C	85.0	84.7	84.9 pCt.
H	7.6	7.9	7.5 »

Analyse I bezieht sich auf ein Präparat früherer Darstellung, welches noch ölig war und erst nachträglich zum Theil erstarrte.

Analyse II wurde von Hrn. Karl Mai mit einem von ihm dargestellten krystallisirten Präparat ausgeführt.

Das krystallisirte *m*-Kresolbenzoläthan ist nicht unzersetzt flüchtig; in den meisten indifferenten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ist es leicht löslich; schwerer löslich ist es in leichtflüchtigem Ligroïn, von welchem es erst bei längerem Kochen aufgenommen wird. In verdünnter Natronlauge und Kalilauge löst es sich mit Leichtigkeit; diese Lösungen trüben sich beim Erwärmen.

Den Methyläther des *m*-Kresolbenzoläthans stellten wir in derselben Weise dar, wie den der *o*-Verbindung. Nachdem derselbe mit gewöhnlichem Wasserdampf übergetrieben und dem Destillat durch reinen Aether entzogen war, erstarrte derselbe beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung zu Krystallen.

0.1923 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0.5979 g Kohlensäure und 0.1376 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}O$
C	84.8	84.9 pCt.
H	7.9	7.9 »

Der aus Methylalkohol umkrystallisirte Aether schmilzt bei 63°. Hr. Mai hat die Untersuchung der Oxydationsproducte dieser Verbindung sowie das Studium der beim Ueberhitzen des *m*-Kresolbenzoläthans entstehenden Producte übernommen.

Das *p*-Kresol und α-Naphtol scheinen sich zwar auch mit Styrol zu complicirten Phenolen zu vereinigen, indessen gelang es uns nicht, dieselben krystallisirt zu erhalten oder irgend ein krystallisirtes Derivat derselben darzustellen.

β-Naphtolbenzoläthan, $C_6H_5 . \underset{\dot{C}H_3}{CH} . C_{10}H_6 . OH\ (\beta)$

Das β-Naphtol bildet mit Styrol ein Condensationsproduct, welches in derselben Weise gereinigt wurde, wie die andern Additionsproducte von Styrol und Phenolen. Da dasselbe nicht krystallisiren wollte, so wurde es durch Schütteln mit 10 procentiger Natronlauge (7 Mol. Natronlauge auf 1 Mol. des Phenols) und Benzoylchlorid (5 Mol.) in das Benzoat übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden farblosen Blättchen.

0.1840 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0.5720 g Kohlensäure und 0.0947 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{20}O_2$
C	84.8	85.2 pCt.
H	5.7	5.7 »

Die Benzoylverbindung des β-Naphtolbenzoläthans,

$$C_6H_5 . \underset{\displaystyle CH_3}{CH} . C_{10}H_6O . COC_6H_5,$$

schmilzt bei 138°; es gelang uns nicht, durch Verseifen derselben mit Alkalien oder mit verdünnten Säuren das Phenol rein und krystallisirt zu erhalten; es entstanden dunkle lackartige Harze.

Beiläufig wollen wir den Benzoësäureäther des β-Naphtols $C_{10}H_7 . OCOC_6H_5$ erwähnen, welcher, wie es scheint, noch nicht bekannt ist. Wir stellten denselben ebenso dar, wie die soeben beschriebene Benzoylverbindung. Das β-Naphtolbenzoat krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen seideglänzenden Prismen, aus heissem Ligroïn in kugeligen Aggregaten; es schmilzt bei 106°.

---

621. L. Claisen: Ueber die Isoxazole.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

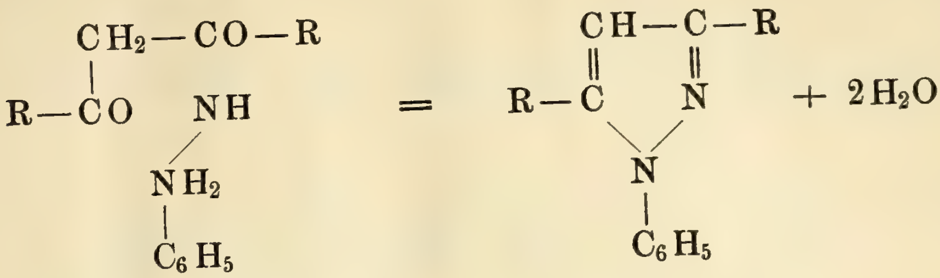
(Eingegangen am 28. November.)

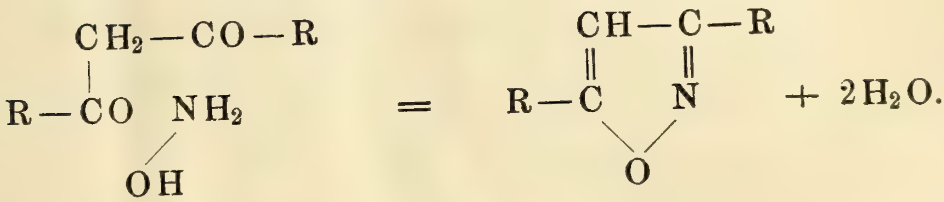
Vor einigen Jahren[1]) habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die β-Diketone R . CO . CH_2 . CO . R sich gegen Hydroxylamin anders verhalten, als man nach der V. Meyer'schen Regel erwarten sollte. Während letztere die unter Austritt eines Moleküls Wasser erfolgende Bildung eines Monoxims R . C(NOH) . CH_2 . CO . R oder die unter Eliminirung zweier Moleküle Wasser sich vollziehende Bildung eines Dioxims R . C(NOH) . CH_2 . C(NOH) . R voraussehen lässt, findet in obenerwähntem Falle ein Zusammentritt von je einem Molekül Diketon mit einem Molekül Hydroxylamin unter Eliminirung zweier Wassermoleküle statt. Es lag nahe, diesen Vorgang mit der nach einer ähnlichen Gleichung erfolgenden Bildung der Phenylpyrazole aus den β-Diketonen in Zusammenhang zu bringen, sich die Ein-

---

[1]) Claisen und Lowmann, diese Berichte XXI, 1149; vergl. ferner Zedel, ibidem XXI, 2178 und Claisen u. Stock, XXIV, 130.

wirkung des Hydroxylamins also in gleicher Weise vorzustellen, wie nach E. Fischer und Knorr diejenige des Phenylhydrazins verläuft:

1. 

2) 

Diese Ansicht, die schon in der ersten Mittheilung auf Grund der Eigenschaften der neuen Verbindungen als die weitaus wahrscheinlichste bezeichnet wurde, hat sich durch die seitdem ausgeführten Untersuchungen völlig bestätigt. Der Nachweis, dass die Oximanhydride thatsächlich in obiger Weise constituirt sind, ergiebt sich aus den folgenden Thatsachen, welche ich, einer späteren ausführlichen Abhandlung vorgreifend, schon jetzt in Kürze mittheile, weil von anderer Seite[1]) mit einigem Nachdruck und, wie ich selbst gern zugebe, nicht ganz mit Unrecht auf das ziemlich Hypothetische jener ersten Darlegungen hingewiesen worden ist.

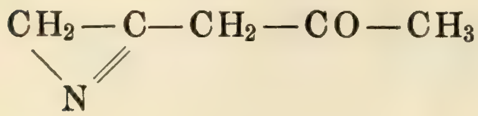
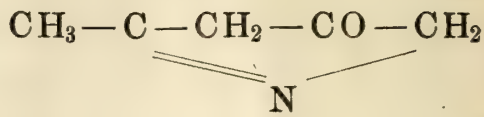
Die erste Einwirkung des Hydroxylamins auf die β-Diketone, beispielsweise auf das Acetylaceton, $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$, kann, wie wohl allseitig zugestanden werden wird, nur in der Bildung des (an sich nicht isolirbaren) Monoxims:

$$\begin{array}{l} CH_3 . \underset{\displaystyle \overset{\|}{N} . OH}{C} . CH_2 . CO . CH_3 \end{array}$$

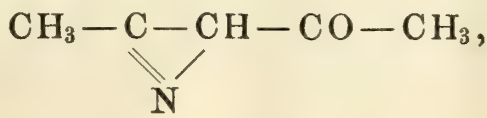
bestehen; es fragt sich also nur, in welcher Weise der Austritt des zweiten Wassermoleküls erfolgt. Das Oximanhydrid besitzt keine sauren Eigenschaften, ist im Gegentheil eine schwache Base; die Oximidogruppe und, wie sich durch die Indifferenz gegen Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Phosphorpentachlorid und Natrium leicht nachweisen lässt, überhaupt eine Hydroxylgruppe kann demnach nicht mehr in ihm enthalten sein. Da die Hydroxylgruppe des Oximidorestes verschwunden ist, muss sie mit irgend einem der vorhandenen Wasserstoffatome in Form von Wasser ausgetreten sein, was nun

[1]) Dunstan und Dymond, Journ. Chem. Society 1891, 426.

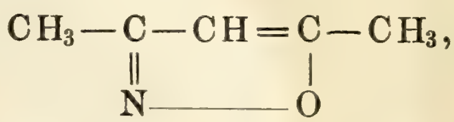
allerdings in dreifacher Weise stattfinden kann. Denkbar wäre zunächst ein Eingreifen des Stickstoffs in eine der beiden Endmethylgruppen, was die Bildung der Körper

 oder 

zur Folge haben würde. Beide Möglichkeiten widerlegen sich durch die Thatsache, dass Dibenzoylmethan, $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . C_6H_5$, welches an Stelle der beiden Methylgruppen zwei Phenylreste enthält, mit Hydroxylamin ebenso leicht reagirt wie das Acetylaceton, unter Bildung eines Körpers, der in seinem Verhalten dem Oximanhydrid des Acetylacetons vollkommen analog ist. Eine weitere Möglichkeit besteht in dem Eingriff des Stickstoffs in die Methylgruppe, also in der Bildung des Körpers,



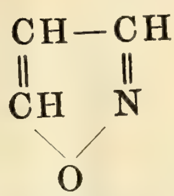
welcher das Verhalten eines Ketons zeigen müsste. Alle Versuche, das Vorhandensein eines Ketoncarbonyls durch die hierfür gebräuchlichen Reagentien nachzuweisen, ergaben negative Resultate; auch Phosphorpentachlorid, das doch sonst die Ketone leicht angreift, vermochte in diesem Falle den Sauerstoff nicht durch Chlor zu ersetzen. Es verbleibt also für die Verbindung nur die Formel:



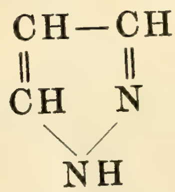
welche auch mit den Eigenschaften und dem chemischen Verhalten dieser Körperklasse aufs Beste übereinstimmt. Für die ringförmige Bindung spricht der intensive Pyridingeruch, den die unteren Glieder dieser Kategorie, namentlich das Oximanhydrid des Acetylacetons, besitzen. Mit Brom verbindet sich letzteres leicht zu einem krystallinischen rothgelben Dibromid, woraus das Vorhandensein einer Kohlenstoffdoppelbindung folgert; durch Erhitzen des Dibromids erhält man ein im Kern substituirtes Monobromderivat, in welchem das Brom ähnlich fest gebunden ist wie in den aromatischen Verbindungen. Jodmethyl und Jodäthyl erzeugen keine Alkylderivate (Abwesenheit einer Amido- oder Imidogruppe), sondern verbinden sich additionell zu krystallinischen, in Wasser löslichen, chininartig bitterschmeckenden Jodalkylaten, aus welchen man durch Umsetzung mit anorganischen Silbersalzen andere Ammoniumverbindungen darstellen kann.

Versuche, einen Zusammenhang zwischen diesen Oximanhydriden und den Pyrazolen dadurch herzustellen, dass man durch Behandlung mit Ammoniak oder Anilin den Sauerstoff durch die Imido- oder Phenylimidogruppe ersetzte, sind bislang ohne Erfolg geblieben; die Einwirkung der genannten Agentien erfolgt schwierig und Pyrazole scheinen dabei nicht gebildet zu werden. Als Gegenbeweis gegen die obige Formel kann dies indess nicht betrachtet werden, da es ja auch nicht gelingt, Furfuranderivate direct durch Behandlung mit Ammoniak in Pyrrolabkömmlinge überzuführen.

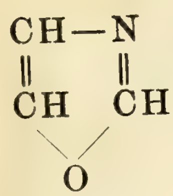
Die durch die Formeln:


Oximanhydrid

und


Pyrazol

ausgedrückte Beziehung zwischen dem Stammkern der Oximanhydride und demjenigen der Pyrazole war es, die mich veranlasste, für die neuen Verbindungen den Namen Monazole vorzuschlagen, um dadurch anzudeuten, dass sie im Gegensatz zu den Pyrazolen (Diazolen) nur ein Stickstoffatom innerhalb des Ringes enthalten. Fast gleichzeitig indess lehrte Lewy[1]) Verbindungen kennen, welche sich von dem isomeren Complex



ableiten. Für letztere schlug Hantzsch[2]) dann den Namen Oxazole und für die von mir erhaltenen Körper die Bezeichnung Isoxazole vor, welche ich gerne statt der früheren acceptire, da sie sich bereits eingebürgert hat und in der That die Constitution der Oximanhydride in correcterer Weise ausdrückt als der von mir gewählte Name. Wenn indess Hantzsch, in Motivirung seines Vorschlages, meint, dass die Körper der »Isoreihe« weniger gut bekannt und schwerer zugänglich seien als die isomeren Verbindungen, so muss dem entgegengehalten werden, dass auch die zahlreiche Klasse der Pyrazole in diese Isoreihe gehört, während andererseits die Isoxazole, in Folge

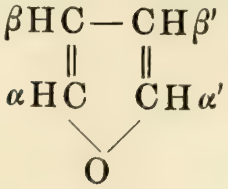
---

[1]) Diese Berichte XXI, 2192. Zu den Abkömmlingen dieses isomeren Complexes gehören auch die schon seit längerer Zeit bekannten Anhydrobasen aus Orthoamidophenolen.

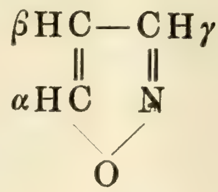
[2]) Ann. Chem. Pharm. 249, 1.

der von mir aufgefundenen Synthesen der Diketone und Ketoaldehyde, so leicht bereitbar sind wie nur irgend eine andere Kategorie complicirterer organischer Verbindungen [1]).

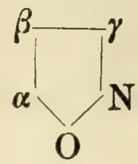
Die Bezeichnung der Plätze innerhalb des Isoxazolrings wird sich zweckmässig an die des bekannten Furfuranschemas anzuschliessen haben, indem die dem Sauerstoff benachbarte Methingruppe den Index α und die beiden folgenden die Indices β und γ erhalten:



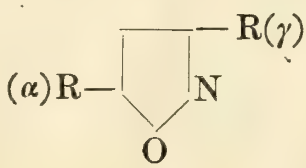
und



oder abgekürzt



Die Bezeichnung des dem Stickstoff benachbarten Platzes mit γ (statt mit β') rechtfertigt sich dadurch, dass dem hier situirten Wasserstoffatom Eigenthümlichkeiten zukommen, welche die anderen (α und β) Wasserstoffatome nicht besitzen. In den aus den Diketonen entstehenden Isoxazolen



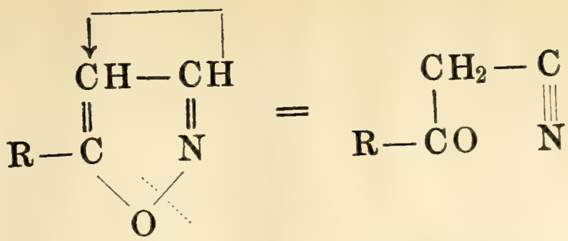
ist die Stelle dieses Wasserstoffatoms durch ein Alkyl besetzt; die ausserordentliche Beständigkeit dieser $\alpha\gamma$-Isoxazole verschwindet sofort, wenn an Stelle des γ-Wasserstoffatoms kein Alkylrest mehr vorhanden ist. Isoxazole der letzteren Art (α-alkylirte Isoxazole) können aus den Ketoaldehyden erhalten werden [2]) und sie sind so unbeständiger Natur, dass man kaum glauben sollte, Repräsentanten derselben Körperklasse vor sich zu haben. Aeusserst leicht verschiebt sich hier das γ-Wasserstoffatom an das benachbarte β-Kohlenstoffatom und, indem gleichzeitig die Bindung zwischen dem Sauerstoff und Stickstoff gelöst wird, geht das α-Isoxazol in das isomere Cyanketon über [3]):

---

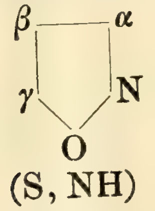
[1]) Nach der Widman'schen Nomenclatur, gegen deren Durchführbarkeit ich übrigens ähnliche Bedenken hege, wie sie von Knorr vor einiger Zeit geäussert wurden, würden die Isoxazole als Oazoxole zu bezeichnen sein (vergl. Knorr, diese Berichte XXII, 2083).

[2]) Vergl. Claisen u. Stock, diese Berichte XXIV, 130.

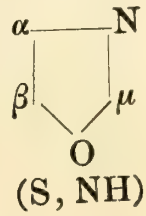
[3]) Vielleicht mag sich ein ähnlicher Unterschied hinsichtlich der Beständigkeit auch zwischen den α- und γ- alkylirten Phenylpyrazolen constatiren lassen. Das Material zur Prüfung dieser Frage ist gegeben in den beiden kürzlich von mir und Roosen beschriebenen Phenylmethylpyrazolen, in deren einem die γ-Stellung gleichfalls unbesetzt ist (vergl. diese Berichte XXIV, 1888).



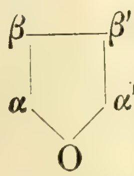
Hantzsch hat in der bereits erwähnten Abhandlung für die Oxazole, Isoxazole und die entsprechenden Thio- und Imidoverbindungen (Thiazole, Imidazole) folgende Schemata (mit der entgegengesetzten Reihenfolge der Buchstaben) vorgeschlagen:



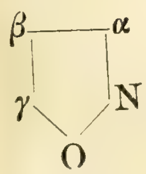
und



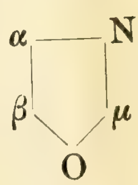
Zweckmässig ist in diesem Vorschlage die Bezeichnung des zwischen den anorganischen Bestandtheilen des Rings belegenen Platzes durch μ (meso); wenig empfehlenswerth dagegen scheint mir, dass Hantzsch bei der Buchstabenbezeichnung von dem Stickstoffatom und nicht von dem zweiwerthigen Bestandtheil des Ringes (O, S, NH) ausgeht. Bei dem sechsgliedrigen Pyridin ist ja diese Bezeichnungsweise ganz am Platze; bei allen fünfgliedrigen Ringen dagegen (Furfuran, Thiophen, Pyrrol, Indol, Cumaron) hat man bisher umgekehrt verfahren und es sollte, um Verwirrung zu vermeiden, dieses Princip denn auch beibehalten und consequent durchgeführt werden. Die Zusammenstellung der Hantzsch'schen Schemata mit dem Furfuran zeigt, dass in allen 3 Fällen die Buchstabenbezeichnung eine andere ist, im letzten Fall sogar gerade umgekehrt wie im ersten:



Furfuran.

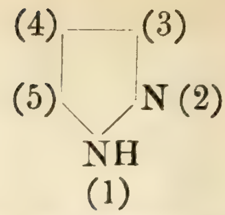


Isoxazol.

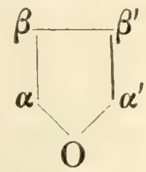


Oxazol.

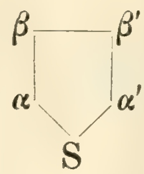
Vermieden wird diese Verwirrung, wenn man das für das Furfuran, Thiophen und Pyrrol einmal eingebürgerte Schema für alle Fünfringe consequent durchführt; der Wasserstoff der Imidogruppe mag, wie gebräuchlich, mit n und der Platz zwischen dem tertiären Stickstoffatom und dem zweiwerthigen Bestandtheil nach Hantzsch's Vorschlag mit μ (meso) bezeichnet werden. Dies sollte auch auf die Pyrazole ausgedehnt werden, für welche Knorr bekanntlich wieder ein anderes Nomenclaturprinzip, ein drittes, eine Bezeichnung nach Zahlen, eingeführt hat:



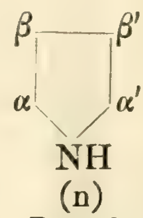
Auch dieses könnte wohl zu Gunsten einer einheitlichen Nomenclatur fallen gelassen werden; die Bezeichnung *n*-Phenylpyrazole für die vermittelst Phenylhydrazin erhaltenen Körper ist eine verständlichere als (1) Phenylpyrazole, weil sie den Connex der Phenylgruppe mit dem Stickstoff sofort ersehen lässt. Man hätte demnach für die erwähnten Körperklassen die folgenden, untereinander übereinstimmenden Schemata:



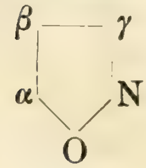
Furfuran.



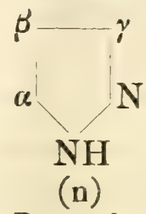
Thiophen.



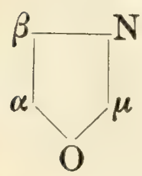
Pyrrol.



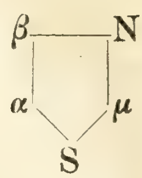
Isoxazole.



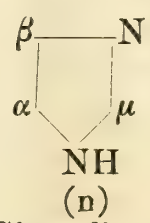
Pyrazole.



Oxazole.

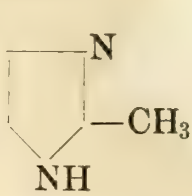


Thiazole.

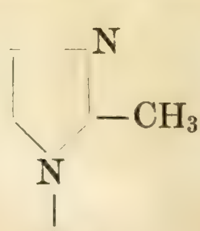


Glyoxaline[1]).

[1]) Bei dieser Gelegenheit mag auch auf die so sehr verworrene und wenig übersichtliche Benennung der Homologen des Glyoxalins hingewiesen werden. Die bisher üblichen und auch in Beilstein's Lehrbuch beibehaltenen Namen sind den Synthesen dieser Körper entnommen, ihren Bildungsweisen aus Glyoxal, Aldehyden und Ammoniak (Radziszewski) und aus dialkylirten Oxamiden (Wallach). Diese Namen, die doch nur ein Nothbehelf waren zu einer Zeit, wo man die Constitution der betreffenden Verbindungen noch nicht kannte, könnten jetzt wohl zu Gunsten einer rationellen Nomenclatur gemäss der obigen Formel fallen gelassen werden. So wird beispielsweise von den beiden Basen:



und



(μ-Methylglyoxalin), (μ-Methyl = n-Aethylglyoxalin),

Im Folgenden sollen, ohne in die Einzelbeschreibung der Körper einzutreten, die verschiedenen Klassen von Isoxazolen aufgeführt werden, welche bis jetzt von mir und meinen Mitarbeitern dargestellt worden sind. Isoxazole bilden sich mit Leichtigkeit aus allen Verbindungen, welche die Atomgruppirungen

$$—C—CO—CH_2—CO—C—$$

und

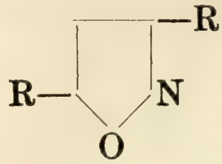
$$—C—CO—\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}—CO—C—$$

enthalten; die Isoxazolbildung kann also ebenso wie die Pyrazolbildung als Erkennungsmittel für das Vorhandensein einer solchen Gruppe benutzt werden. Die Einwirkung des Hydroxylamins erfolgt sehr leicht; letzteres braucht nicht in freiem Zustande (in alkalischer Lösung), sondern kann als salzsaures Salz angewandt werden. In der Regel wurde so verfahren, dass das betreffende Diketon in Eisessig gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat so lange auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bis eine mit Alkohol verdünnte Probe mit Eisenchlorid keine Rothfärbung mehr gab, was meist nach 1—2 Stunden der Fall war. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Isoxazol durch ein- oder zweimaliges Rectificiren gereinigt. Die Ausbeute wechselte von 50 bis zu 80 pCt. vom Gewicht des angewandten Diketons. Das Auftreten von Oximen als Zwischenproducten wurde in keinem Falle beobachtet.

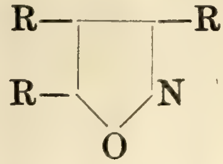
---

die erste in Beilstein's Buch als Glyoxaläthylin aufgeführt, weil aus Glyoxal, Acetaldehyd und Ammoniak entstehend, oder als Paraoxalmethylin, weil aus dem Oxalmethylin (*n*-Methylglyoxalin) durch Umlagerung gebildet; die zweite wird als Aethylglyoxaläthylin, Oxaläthylin oder Oxaläthyläthylin bezeichnet. Diese Namen sind gewiss nicht sehr verständlich; man braucht immer einige Zeit, um sich klar zu machen, weshalb das Glyoxaläthylin kein Aethyl-, sondern ein Methylderivat ist, oder weshalb das Oxaläthyläthylin nicht zwei Aethylgruppen, sondern eine Methyl- und eine Aethylgruppe enthält (weil nämlich von dem betreffenden Aldehyd resp. von einer der Alkylgruppen in den substituirten Oxamiden ein Kohlenstoffatom mit zur Bildung des Ringes verwandt wird). Ueber die Constitution dieser Verbindungen kann ja doch kein Zweifel mehr sein, da die beiden Bildungsweisen, die Radziszewski'sche und die Wallach'sche, sich gegenseitig controlliren und zu übereinstimmenden Resultaten führen. Manche andere Körper verdienen gewiss eher als die Glyoxaline die Fragezeichen, welche Beilstein den Formeln der letzteren beifügt.

Die so resultirenden Verbindungen sind, je nachdem man von einem einfachen oder monoalkylirten[1]) Diketon ausgeht, *αγ*- oder *αβγ*-Alkylisoxazole:



und



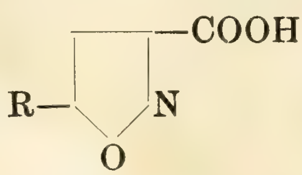
.

α-Alkylirte Isoxazole können, obwohl schwieriger und nicht nach dem vorhin beschriebenen einfachen Verfahren, aus den Ketoaldehyden[2]), R—CO—CH_2—COH, gewonnen werden. Auf die geringere Beständigkeit dieser Verbindungen ist schon hingewiesen worden und ebenso auf den Umstand, dass sich in diesem Falle Monoxime der Ketoaldehyde

R—CO—CH_2—CH(NOH)

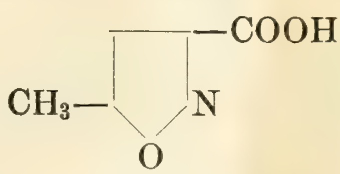
als Zwischenproducte isoliren lassen.

Isoxazolcarbonsäuren und Aether derselben sind von den Herren Dr. Tingle und Dr. Brömme aus den Ketonoxalsäuren R . CO . CH_2 . CO . COOH und den Ketonoxaläthern dargestellt worden. Dieselben entsprechen der Formel



,

sind also *α*-Alkyl-*γ*-carbonsäuren. Ich hatte gehofft, in diesen Säuren einen weiteren Ausgangspunkt für die durch ihre Beziehungen zu den Cyanketonen interessanten *α*-Alkylisoxazole zu gewinnen; speciell erwartete ich aus der *α*-Methyl-*γ*-carbonsäure,



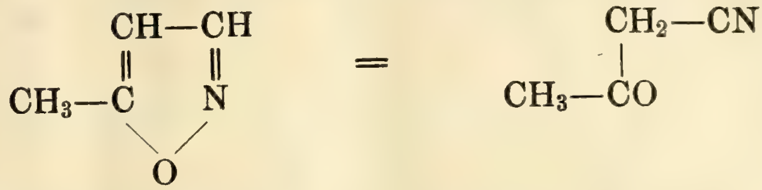
,

---

[1]) Das Verhalten der dialkylirten Diketone gegen Hydroxylamin soll noch untersucht werden. Der Theorie nach sollten dabei keine Isoxazole, sondern Mono- oder Dioxime entstehen.

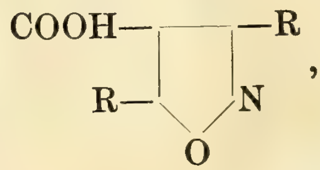
[2]) Neuere Untersuchungen haben zu dem Resultat geführt, dass nicht bloss der Campheraldehyd, sondern auch die anderen Ketoaldehyde (aus Ketonen und Ameisenäther) keine Formylketone sind, wie dies der Einfachkeit wegen in obiger Formel angenommen ist, sondern Oxymethylenverbindungen. Der Benzoylacetaldehyd ist also nicht Formylacetophenon, C_6H_5 . CO . CH_2 . COH, sondern Oxymethylenacetophenon, C_6H_5 . CO . CH : CH(OH); er entspricht demnach dem Isonitrosoacetophenon, C_6H_5 . CO . CH : N(OH). Die Diketone scheinen dagegen der bisher gebrauchten Formel R . CO . CH_2 . CO . R zu entsprechen.

welche aus dem Acetonoxaläther fast quantitativ durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin bereitet werden kann, das α-Methylisoxazol[1]) und daraus durch Umlagerung (mittelst Natriumäthylat) das bisher nicht oder nur wenig bekannte Cyanaceton zu erhalten:

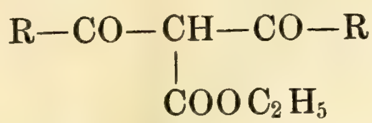


Leider zeigte sich, dass beim Erhitzen dieser Methylcarbonsäure sowohl wie der entsprechenden Phenylcarbonsäure (aus Acetophenonoxalsäure) fast völlige Zerstörung der Substanz eintrat; nur aus der letzteren Säure wurde eine kleine Menge von krystallinischem Destillat erhalten, das aber nicht aus dem Phenylisoxazol, sondern aus dem isomeren Cyanacetophenon bestand. Offenbar werden die gegen saure und alkalische Agentien so empfindlichen α-Alkylisoxazole durch die noch vorhandene Säure im Entstehungsmomente zersetzt und wohl in nicht destillirbare Polymere der Cyanketone verwandelt.

Eine andere Klasse von Isoxazolcarbonsäuren, αγ-Alkyl-β-carbonsäuren



kann, nach Versuchen der Herren Dr. Zedel und Dr. Hori, aus den β-Diketonmesocarbonsäureäthern[2])

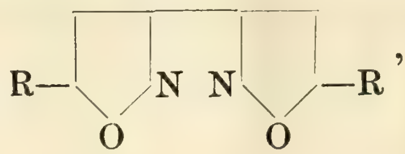


[1]) Versuche zur Gewinnung dieses Isoxazols aus dem Acetessigaldehyd, $CH_3 . CO . CH_2 . COH$, haben bisher keine befriedigenden Resultate ergeben. Allerdings tritt, wenn man die Lösungen von Natrium-Acetessigaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin zusammenmischt und etwas Salzsäure zufügt, sehr deutlich der pyridinartige Isoxazolgeruch auf; in grösserer und zur Untersuchung genügender Menge habe ich indess die Verbindung auf diese Weise nicht erhalten können.

[2]) Als Meso- oder μ-Substitutionsproducte der β-Diketone bezeichne ich hier diejenigen, welche den Substituenten in der zwischen den beiden Carbonylen befindlichen Methylengruppe enthalten. So könnte man auch beim Acetessigäther in prägnanter Weise die Substitution im Methylen von der im Methyl unterscheiden; für letztere würde sich die Vorsilbe Eso (ε) empfehlen, welche von v. Baeyer in ähnlichem Sinne bei den Benzolderivaten angewandt wird. Für die beiden Bromacetessigäther, $CH_3 . CO . CHBr . COOC_2H_5$ und $CH_2Br . CO . CH_2 . COOC_2H_5$ ergäbe sich danach die Benennung Mesobrom- (μ-Brom)- und Esobrom (ε-Brom)-Acetessigäther.

gewonnen werden. Körper der letzteren Art (Diacetessigäther, Propionylacetessigäther u. s. w.) sind bekanntlich aus Natriumacetessigäther durch Einwirkung von Säurechloriden erhältlich; mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt gehen sie in Isoxazolcarbonsäureäther über, welche sich durch Verseifung leicht in die schön krystallisirenden, freien Isoxazolcarbonsäuren von der obigen Formel überführen lassen. Auch bei diesen Carbonsäuren konnte eine glatte Kohlensäureabspaltung durch Erhitzen nicht erzielt werden.

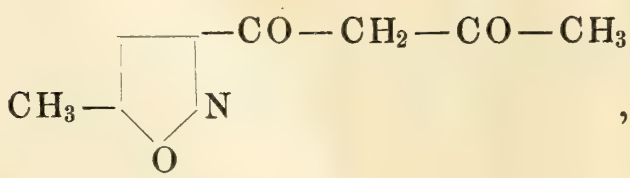
Eine weitere Klasse von Isoxazolen stellen die Di-Isoxazole



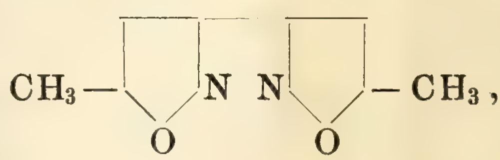
dar, welche, wie Hr. Dr. Hori[1]) feststellte, aus den Oxalyldiketonen $C_2O_2(CH_2 . CO . R)_2$ entstehen, wenn letztere in eisessigsaurer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt werden. Die Einwirkung erfolgt hier schrittweise; beispielsweise erhät man aus dem Oxalyldiaceton

$$\begin{array}{l} CO-CH_2-CO-CH_3 \\ | \\ CO-CH_2-CO-CH_3 \end{array}$$

zunächst das Monisoxazol,



welches noch alle Eigenschaften der β-Diketone zeigt und in Alkalien löslich ist; als Endproduct entsteht das alkaliunlösliche α-α-Dimethyl-Diisoxazol,



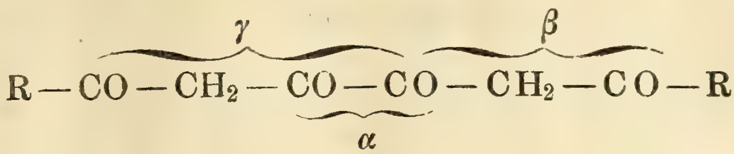
ein krystallinischer Körper, welcher sich durch seine Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen auszeichnet.

Die Oxalyldiketone sind insofern interessante Verbindungen, als sie vermöge der eigenthümlichen Stellung der Carbonylgruppen zu

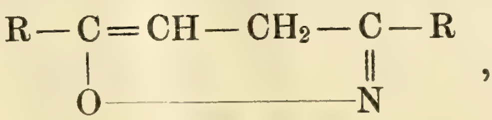
---

[1]) Die meisten der Arbeiten, auf welche hier Bezug genommen ist, sind noch während meines Münchener Aufenthaltes im dortigen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften ausgeführt worden.

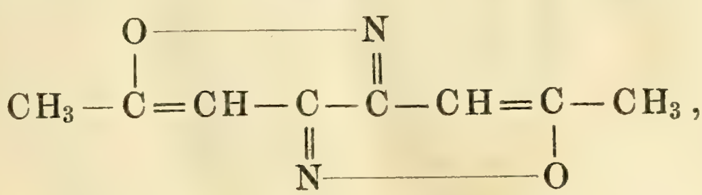
einander nicht nur β-Diketone, sondern zugleich auch α-Diketone und γ-Diketone darstellen:



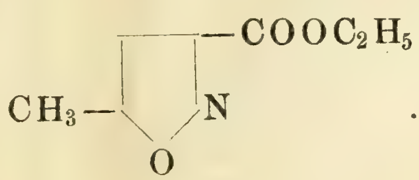
Da nun, nach einer Notiz von Knorr[1]), Hydroxylamin auf die γ-Diketone in ähnlicher Weise einzuwirken scheint wie auf die β-Diketone, unter Bildung eines sechsgliederigen Ringes



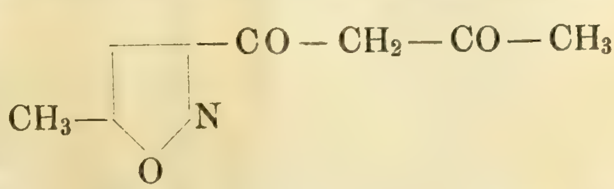
so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die vermeintlichen Di-Isoxazole aus den Oxalyldiketonen, beispielsweise aus Oxalyldiaceton, anders und in folgender Weise constituirt seien:



Das Unzutreffende dieser Ansicht ergiebt sich indess aus folgender, gleichfalls von Herrn Hori ausgeführter Synthese dieses Diisoxazols. Derselbe stellte sich aus Acetonoxaläther und Hydroxylamin zunächst den α-Methylisoxazol-γ-carbonsäureäther dar:



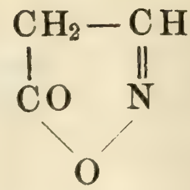
Auf diesen liess er bei Gegenwart von Natrium Aceton einwirken und erhielt so dasselbe Monisoxazol, welches auch als Zwischenproduct bei der Behandlung des Oxalyldiacetons mit Hydroxylamin beobachtet wurde. Letzteres kann demnach nur folgende Constitution besitzen:



und ebenso muss das aus ihm durch weitere Einwirkung von Hydroxylamin entstehende Product ein wahres Diisoxazol von der oben angegebenen Structur sein.

[1]) Diese Berichte XVIII, 1569.

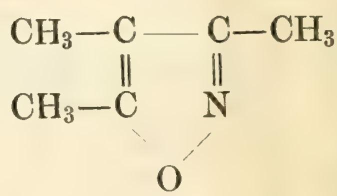
An die Isoxazole schliessen sich endlich die Isoxazolone an, welche den Complex



enthalten und zu den Isoxazolen in demselben Verhältniss stehen wie die Pyrazolone zu den Pyrazolen. Den ersten Vertreter dieser Klasse, das Phenylisoxazolon, habe ich vor etwa 3 Jahren in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Zedel aus Benzoylessigäther und Hydroxylamin dargestellt und im diesjährigen Januarhefte darüber berichtet [1]. Die entsprechende Verbindung aus Acetessigäther ist etwas später von Hantsch [2] beschrieben worden.

Von den Umsetzungen der Isoxazole soll hier nur das Verhalten derselben gegen nascirenden Wasserstoff besprochen werden, da dieses wie ich aus dem diesjährigen Juniheft des Journals of the Chemic. Society ersehe, auch von den Herren Dunstan und Dymond untersucht, aber unrichtig interpretirt worden ist [3].

Die genannten Chemiker haben die interessante Beobachtung gemacht, dass Nitroäthan durch Behandlung mit Alkalien oder Alkalicarbonaten in eine bei 171° siedende Flüssigkeit verwandelt wird, welche die Zusammensetzung C_6H_9NO und die Eigenschaften einer schwachen Base besitzt. Aus dem eingehend untersuchten Verhalten dieser Substanz ziehen sie den Schluss, dass dieselbe nur ein Oxazol oder Isoxazol sein könne und beweisen dann durch die Synthese des Körpers aus Hydroxylamin und methylirtem Acetylaceton $CH_3—CO—CH(CH_3)—CO—CH_3$, dass derselbe in der That ein trimethylirtes Isoxazol



ist. Wenn nun Dunstan und Dymond, im Hinweis auf das Hypothetische meiner Isoxazolformel, den letzteren Theil des Beweises

---

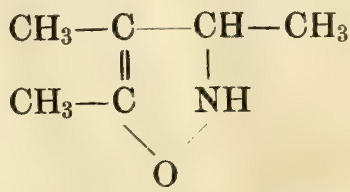
[1] Zedel, Dissertation, München 1889; diese Berichte XXIV, 140.

[2] Hantzsch, diese Berichte XXIV, 495.

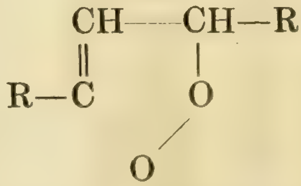
[3] Dunstan und Dymond; the Action of Alkalis on the Nitro-compounds of the Paraffin Series, Seite 410.

als eine argumentatio ex hypothesi bezeichnen, so kann ich dagegen nichts einwenden, weil sie nur die vorläufigen Mittheilungen kannten, in denen allerdings eine strenge Begründung meiner Ansicht nicht enthalten ist. Weise würde es indess gewesen sein, wenn die Autoren diese kritische Vorsicht, die sie den Behauptungen Anderer entgegenbringen, auch auf die eigene Untersuchung angewandt und namentlich die Constitution des aus ihrem Isoxazol durch Reduction erhaltenen Dihydrürs etwas sicherer begründet hätten. Das wäre um so angebrachter gewesen, als sie sich anschicken, aus der unrichtig aufgefassten Constitution dieses Dihydrürs Schlüsse abzuleiten, welche die bisher allgemein geltende Auffassung einer grossen Körperklasse, der β-Diketone, in Frage stellen.

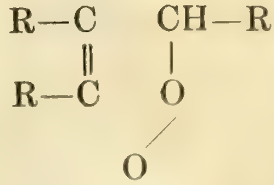
Durch Reduction des Trimethylisoxazols mittelst metallischen Natriums gelangen Dunstan und Dymond zu einem zwei Wasserstoffatome mehr enthaltenden Product $C_6H_{11}NO$, in welchem sie wie in dem Ausgangsproduct noch eine ringförmige Gruppirung der Atome annehmen:



Die Spaltung dieses Körpers wird es wohl sein, die seinen Entdeckern die sonderbare Vermuthung aufdrängt, »that the β-diketones are ring-compounds, the ring containing oxygen as well as carbon, or at all events that these compounds on some occasions act as if they were thus constitutued«. Vermuthlich werden sie beobachtet haben, dass dieses Dihydrür in Ammoniak und methylirtes Acetylaceton (unsymmetrisches Diacetyläthan) gespalten werden kann — eine solche Zersetzung erfolgt, wie sich aus dem Folgenden ergiebt, schon bei gelindem Erwärmen mit Mineralsäuren — und mögen daraus schliessen, dass dem genannten β-Diketon und vielleicht auch allen Körpern dieser Gattung die folgende Constitution zukommt, die sich ergiebt, wenn man sich in obigem Dihydrür die Imidogruppe durch Sauerstoff ersetzt denkt:



und



Diese Formeln widersprechen indess dem gesammten Verhalten der β-Diketone. Ihr zu Folge müssten diese Körper etwa das Verhalten von Superoxyden oder Chinonen zeigen; sie müssten oxydirende

Eigenschaften besitzen, äusserst leicht reducirbar und gelb gefärbt sein, während sie thatsächlich (mit Ausnahme der Oxalyldiketone, welche zugleich α-Diketone darstellen) farblos sind. Die sauren Eigenschaften dieser Körperklasse könnten, bei Zugrundelegung obiger Formel, doch wohl nur der den beiden Sauerstoffatomen benachbarten Methingruppe zugeschrieben werden; der Säurecharakter müsste verschwinden, sobald das dort befindliche Wasserstoffatom durch einen Alkylrest ersetzt ist, während in Wirklichkeit die monoalkylirten Diketone noch recht starke Säuren sind, Alkalisalze bilden und leicht in dialkylirte Diketone übergeführt werden können. Dies Alles lässt sich mit Dunstan's und Dymond's Ansicht nicht vereinigen und in der That ist die Grundlage dieser ganzen Speculation, die von ihnen angenommene, ringförmige Constitution des Isoxazoldihydrürs, eine unrichtige. Dies würden die genannten Chemiker auch schon selbst erkannt haben, wenn sie sich etwas eingehender mit den physikalischen Eigenschaften ihres Dihydrürs bekannt gemacht hätten. Dasselbe, von mir auf anderem Wege dargestellt (siehe unten), siedet bei 225°, also über 50° höher als der wasserstoffärmere Körper, was ganz ausschliesst, dass in ihm noch die ringförmige Anordnung erhalten geblieben ist; denn ziemlich ausnahmslos hat sich gezeigt, dass bei der Anlagerung von Wasserstoff an ringförmig geschlossene Moleküle (sofern damit keine Sprengung des Rings verbunden ist) der Siedepunkt nicht erhöht, sondern erniedrigt wird, wie die folgenden Beispiele zeigen:

Pyrrol	Sdp. 131°	Pyridin	Sdp. 115°	Benzol	Sdp. 81°
Pyrrolin	» 91°	Piperidin	» 106°	Hexahydrobenzol	» 69°
Pyrrolidin	» 87°.				

Meine Versuche, bei denen ich mich der geschickten Beihülfe meines Privatassistenten Hrn. Dr. A. Bodewig zu erfreuen hatte, beziehen sich auf die gleichfalls durch metallisches Natrium bewirkte Reduction des am leichtesten zugänglichen von den Isoxazolen, des α-γ-Dimethylisoxazols aus Acetylaceton. Die Fractionirung des entstandenen Productes ergab ausser etwas unverändertem Isoxazol ein bei 208—212° siedendes Oel, dessen Menge gegen 50—60 pCt. vom Gewichte des angewandten Dimethylisoxazols ausmachte; der Siedepunktsunterschied (ca. 70°) zwischen letzterem und dem Reductionsproduct ist hier also noch grösser als in dem von Dunstan und Dymond studirten Falle. Durch nochmaliges Rectificiren im Vacuum wurde das vordem schwachgelbliche Oel farblos und erstarrte dann zu prächtigen, grossen, dicktafelförmigen Krystallen, welche (nicht ganz scharf) bei 37—39° schmolzen; dem Geruche nach schien eine kleine Menge Acetamid beigemengt zu sein. Die Analyse der sorgfältig gereinigten und dann fast geruchlosen Krystalle führte zu

der Formel C_5H_9NO und zeigte, dass ebenso wie bei der Reduction des Trimethylisoxazols eine Addition von 2 Wasserstoffatomen stattgefunden hatte. In Wasser war die Verbindung leicht, anscheinend in jedem Verhältniss löslich und konnte dieser Lösung nur schwierig durch Aether entzogen werden. Weniger löslich erwies sie sich in Alkalien; durch starke Natronlauge wurde sie aus der wässerigen Lösung zum Theil ölförmig abgeschieden, und der Rest war dann ziemlich leicht mit Aether extrahirbar. Die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine tiefdunkelrothe Färbung; ammoniakalisches Kupfervitriol (nicht Kupferacetat) fällte aus der wässerigen Lösung einen aus feinen Nädelchen bestehenden, schiefergrauen (graublauen) Niederschlag, welcher durch die Analyse als ein Kupfersalz [1]) $(C_5H_8NO)_2Cu$ erkannt wurde. Gegen stärkere Säuren war die Verbindung nur wenig beständig; durch gelindes Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure wurde sie glatt in Salmiak und Acetylaceton zerlegt:

$$C_5H_9NO + H_2O + HCl = C_5H_8O_2 + NH_4Cl.$$

Das sind nun die Eigenschaften eines Körpers, welchen ich vor 3 Jahren in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Zedel [2]) aus Acetylaceton durch Behandlung mit Ammoniak dargestellt habe und welcher nach dieser Bildungsweise und seinem gesammten Verhalten nur ein Imid oder Amin jenes Diketons sein kann:

$$CH_3-CO-CH_2-C(NH)-CH_3 \text{ oder } CH_3-CO-CH=C(NH_2)-CH_3.$$

Combes [3]) hatte bereits gefunden, dass Ammoniak, in eine ätherische Lösung von Acetylaceton eingeleitet, sich mit letzterem zu dem Ammoniaksalz $C_5H_8O_2 + NH_3$ vereinigt, welches vielleicht folgende Constitution

$$CH_3-CO-CH=C(ONH_4)-CH_3$$

besitzt; wird dieses Salz in geschlossenen Gefässen kurze Zeit auf 100° erhitzt, so geht es glatt in das obige Amin oder Imid über, das sich durch ein- oder zweimalige Destillation leicht in reinem Zustande gewinnen lässt.

Danach war fast mit Sicherheit anzunehmen, dass das Dunstan-Dymond'sche Dihydrür aus Trimethylisoxazol nichts Anderes sei

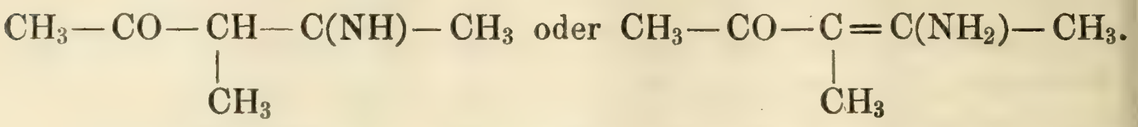
---

[1]) Dieses Kupfersalz schmilzt bei 188—190°.

[2]) Zedel, Dissertation, S. 24. Vergleiche auch C. Beyer, diese Berichte XXIV, 1669. Letzterer stellte aus dem Acetylacetonamin durch Condensation mit Aldehyd und Acetessigäther Pyridinverbindungen dar, was gleichfalls beweist, dass der Körper keine ringförmig geschlossene Verbindung sein kann.

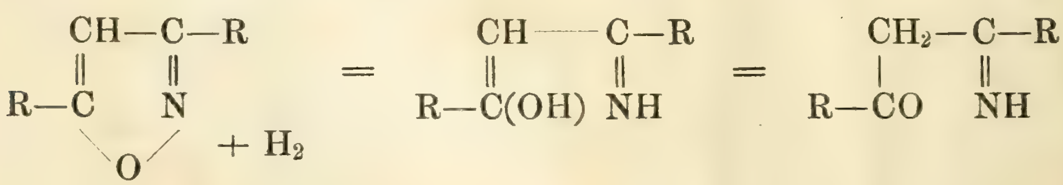
[3]) Ann. Chim Phys., 6. Serie, Bd. XII, 243.

als die entsprechende Amido- oder Imidoverbindung des Meso-methyl-Acetylacetons:



μ-Methylacetylaceton wurde daher mit dem 6—7fachen Volumen conzentrirten, wässerigen Ammoniaks geschüttelt, wobei unter gelinder Erwärmung ziemlich klare Lösung eintrat [1]). Bald begann eine reichliche Krystallausscheidung, welche nach 12 Stunden abgesaugt wurde und sich durch ihren Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften als identisch mit dem Trimethylisoxazoldihydrür erwies. Der durchaus zutreffenden Beschreibung, welche Dunstan und Dymond in ihrer bezüglich alles Thatsächlichen so gründlichen und gediegenen Arbeit von dem Körper entwerfen, sei noch beigefügt, dass derselbe bei 225° siedet und in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt wird [2]). Ammoniakalisches Kupfervitriol fällt aus der wässerigen Lösung ein feinnadeliges, graues Kupfersalz.

Die vorerwähnten Versuche zeigen, dass bei der Reduction der Isoxazole β-Diketonamine entstehen, indem durch den sich anlagernden Wasserstoff eine Sprengung des Rings zwischen dem Sauerstoff- und Stickstoffatom bewirkt wird:



Es ist gewiss bemerkenswerth, dass die so ähnlich constituirten Pyrazole sich anders verhalten und unter Anlagerung des Wasserstoffs an eine Doppelbindung des Kerns Pyrazoline bilden, in denen nach Knorr's Untersuchungen die ringförmige Bindung noch erhalten ist. Merkwürdig ist andererseits, dass die äusseren Erscheinungen bei der Reduction beider Körpergruppen insofern gleichartige sind,

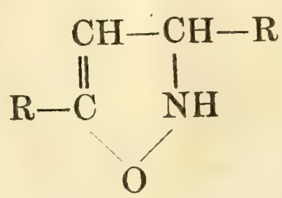
---

[1]) Auch dieses β-Diketon giebt in ätherischer Lösung, mit Ammoniakgas behandelt, ein Ammoniaksalz, welches beim Liegen an der Luft rasch wieder in seine Bestandtheile dissociirt.

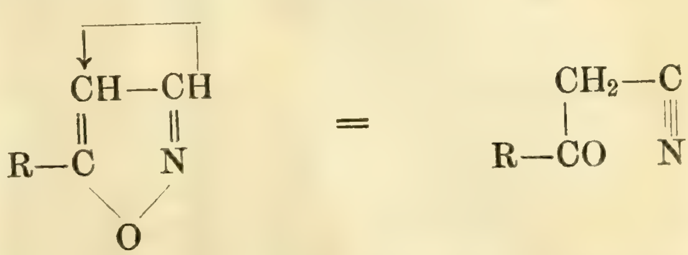
[2]) Sämmtliche β-Diketonamine geben in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid intensive (rothe, violette und blaue) Färbungen; die scheinbar entgegenstehende Angabe von E. Fischer und Bülow bezüglich des Benzoylacetonamins bezieht sich auf die wässerige oder salzsaure Lösung, in welcher in der That keine Färbung hervorgerufen wird; in alkoholischer Lösung wird dieses Diketonamin durch Eisenchlorid tiefdunkelblau gefärbt (vergl. diese Berichte XVIII, 2134.

als beide Arten von Verbindungen nach der Behandlung mit metallischem Natrium und Alkohol[1]) auf Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Eisenchlorid charakteristische Färbungen geben: die Pyrazole eine purpurviolette Färbung (die bekannte Pyrazolinreaction), die Isoxazole rothe, violette oder blaue Färbungen; so dass man sich fast versucht fühlen möchte, im letzteren Falle von einer Isoxazolinreaction zu sprechen, wenn nicht eben die Ursache der Färbungen eine ganz verschiedene wäre. Bei den Reductionsproducten der Isoxazole, den β-Diketonaminen, beruht sie zweifellos auf der Bildung von Eisensalzen, bei den Pyrazolinen dagegen auf der Entstehung gefärbter Oxydationsproducte, da in diesem Falle die Färbung nicht bloss durch Eisenchlorid, sondern auch durch andere Oxydationsmittel (Chromsäure und salpetrige Säure) hervorgerufen wird.

Statt der obigen Auffassung des Reductionsprocesses kann noch die folgende und, wie mir scheint, wahrscheinlichere geltend gemacht werden. Man könnte sich denken, dass zunächst, ohne dass der Ring gesprengt wird, eine Addition des Wasserstoffs an die Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff stattfindet, dass also primär ein wirkliches Isoxazolin:

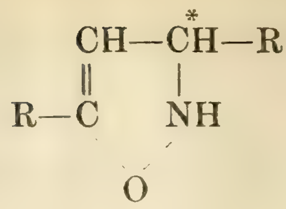


gebildet wird, welches sich erst secundär und vielleicht unter dem Einfluss der concentrirten Natronlauge in das isomere β-Diketonamin umlagert. Zur Begründung dieser Ansicht muss nochmals an die grosse Unbeständigkeit jener Isoxazole erinnert werden, bei welchen das γ-Wasserstoffatom nicht durch einen Alkylrest ersetzt ist; mit grösster Leichtigkeit können dieselben, unter einfacher Verschiebung dieses Wasserstoffatoms an die benachbarte Methingruppe, in die isomeren Cyanketone verwandelt werden:

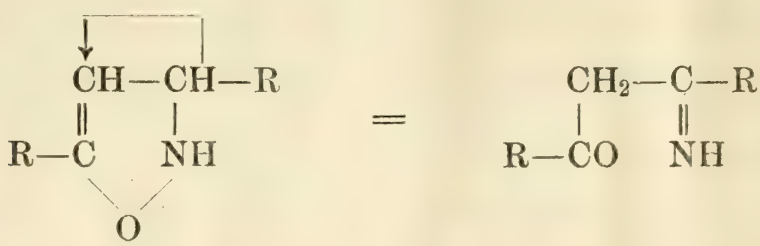


In den α-γ-dialkylirten Isoxazolen ist nun dieses labile Wasserstoffatom nicht vorhanden, wohl aber würde es in den durch Reduction dieser Isoxazole gebildeten Isoxazolinen

[1]) Bei den Isoxazolen gelingt die Reduction besser mit siedendem Amylalkohol oder, nach Dunstan's und Dymond's Vorgang, in wässerig-ätherischer Lösung.



enthalten sein. Es ist daher sehr wohl möglich, dass diese letzteren sich, namentlich in Berührung mit der concentrirten Natronlauge, sofort in die isomeren β-Diketonamine umlagern:



622. H. Wichelhaus: Ueber die Methylnaphtaline.

(Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 2. December.)

Mehrere Versuche, die Methylnaphtaline aus Steinkohlentheer vollkommen zu trennen und rein darzustellen — Versuche, die besonders von Dr. R. Schneider im technologischen Institute mit grösster Sorgfalt ausgeführt wurden — legten die Vermuthung nahe, dass die bekannten Verfahren der Trennung durch Destilliren und Ausfrieren unzureichend seien, weil fremde Beimengungen dadurch nicht entfernt werden.

In der That ist dies der Grund der vorhandenen Schwierigkeiten. Die den Methylnaphtalinen hartnäckig anhaftende Beimengung ist aber nicht, wie ich anfangs glaubte, eine stickstoff- oder schwefelhaltige Verbindung, sondern ein dritter Kohlenwasserstoff, nämlich Diphenyl.

Bei einer Nitrirung des durch Destilliren oder Ausfrieren gereinigten α-Methylnaphtalins blieb Diphenyl unverändert in solcher Menge zurück, dass es aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 71°, die mit unzweideutigem Ergebniss analysirt wurden, erhalten werden konnte.

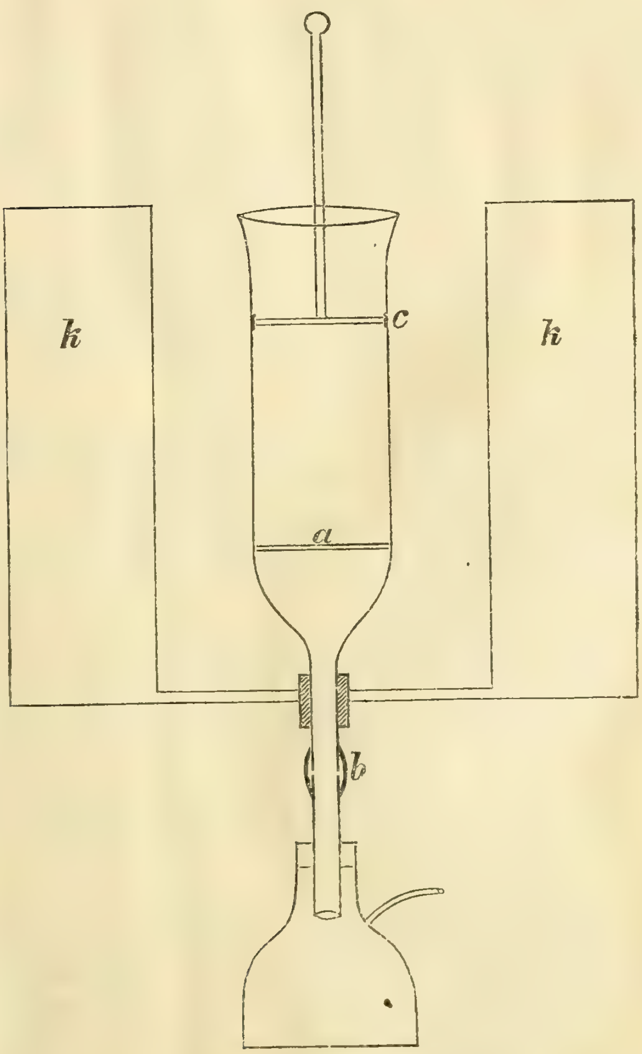
Das zuerst benutzte Steinkohlentheeröl (Sdp. 238—242°) war mir von Julius Rütgers in Berlin zur Verfügung gestellt worden. Der

zweite Versuch wurde mit einem von der »Chemischen Fabriks-Aktien-Gesellschaft in Hamburg« gelieferten Oel (Sdp. 233—262°) angestellt und bestätigte den ersten.

Man muss also, wenn man aus Steinkohlentheer reines Methylnaphtalin herstellen will, von Diphenyl trennen.

Dies wird dadurch erleichtert, dass Letzteres keine Pikrinsäure-Verbindung bildet; es empfiehlt sich daher folgendes Verfahren.

Nachdem man das vorwiegend aus Methylnaphtalinen bestehende Gemenge wiederholt mit Schwefelsäure und Natron behandelt, dann mit Wasserdampf überdestillirt hat, bringt man dasselbe in eine dem Zwecke angepasste Gefrier-Vorrichtung. Die nachstehend gezeichnete



hat sich bei vielen Versuchen als die beste erwiesen. Das Filter *a* ist aus durchlöchertem Kork hergestellt, mit Leinwand überzogen und durch eine Schnur, die bei *b* austritt, festgehalten. Oberhalb und unterhalb desselben füllt man Quecksilber ein, so dass Letzteres einige Centimeter über dem Filter steht und verschliesst den Schlauch bei *b* durch einen Glasstab.

Wenn nun das Oel eingefüllt und durch den Stempel *c* gegen die Luft abgeschlossen ist, bringt man den ganzen Inhalt des Kastens *k*

in drei Abschnitten auf 0°, dann auf — 21° und endlich auf — 36°. Dadurch erhält man nacheinander drei Ausscheidungen von festem Kohlenwasserstoff, welche von dem flüssigen gut zu trennen sind, wenn man — jedesmal bei der angegebenen Temperatur — den Glasstab bei *b* entfernt und das Verbindungsstück mit der Saugflasche anfügt. Der Stempel *c* folgt jedesmal von selbst, so lange noch Flüssigkeit abtropft.

Der durch die Trennung erhaltene feste sowohl, wie der flüssige Kohlenwasserstoff wird dann in alkoholischer Lösung mit der berechneten, ebenfalls in Alkohol gelösten Menge Pikrinsäure warm vermischt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Pikrate werden abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Aus den Filtraten kann man durch Verdunsten und Krystallisiren noch etwas mehr Pikrate gewinnen, während Diphenyl mit kleinen Mengen anderer Verunreinigungen in Lösung bleibt.

Nachdem man dann die reinen Pikrate durch Ammoniak zerlegt hat, destillirt man die Methylnaphtaline durch Wasserdampf. Dieselben haben im reinen Zustande folgende Eigenschaften.

α-Methylnaphtalin ist ein farbloses, fluorescirendes Oel, welches bei 240—242° siedet und bei — 36° noch nicht erstarrt.

Dasselbe hat bei 19° das spec. Gew. 1.013.

Das Pikrat schmilzt bei 117°.

β-Methylnaphtalin krystallisirt in weissen glänzenden Blättchen, welche sich in Alkohol und anderen Flüssigkeiten, z. B. auch in α-Methylnaphtalin lösen. Dasselbe schmilzt, wie Fittig und Liebmann[1]) bei der Synthese fanden, erst bei 37—38° und siedet bei 240—241°.

Das Pikrat schmilzt bei 115°.

Da mithin die Pikrinsäureverbindungen für die Reinigung der Methylnaphtaline dienlich sind und man weiss, dass die Pikrate der α- und β-Verbindung gewisse Verschiedenheiten zeigen, stellte sich die Frage, ob man auch mit Hülfe der Pikrinsäure trennen kann, ohne vorher das immerhin umständliche Verfahren des Ausfrierens anzuwenden.

Bezügliche Versuche haben ergeben, dass es nicht wohl möglich ist, α-Methylnaphtalin mit Hülfe der Pikrinsäureverbindung aus dem im Steinkohlentheer vorhandenen Gemenge rein zu erhalten, wohl aber β-Methylnaphtalin, wenn man, wie folgt, arbeitet: Das etwa 12 pCt. β-Methylnaphtalin enthaltende Gemenge, wie es aus dem Steinkohlentheer durch Fractioniren erhalten wird, reichert man zunächst dadurch an, dass man es in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz bringt und nach einiger Zeit auf einem bis — 15° abgekühlten Trichter schnell durch Absaugen vom flüssigen Theil befreit. Dann verwandelt man den erstarrten, bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmelzenden

[1]) Diese Berichte XX, 3182.

Theil, wie oben angegeben, in Pikrat und setzt nachher eine zur vollständigen Zerlegung nicht genügende Menge Ammoniak zu. Dieses zerlegt stets zuerst die α-Verbindung, so dass bei richtiger Abmessung nur Pikrat des β-Methylnaphtalins zurückbleibt. Das Ammoniumpikrat entfernt man durch wiederholtes Uebergiessen mit heissem Wasser, das α-Methylnaphtalin durch genügendes Abpressen auf Thonplatten.

Schliesslich wird das β-Pikrat ebenfalls durch Ammoniak zerlegt und der Kohlenwasserstoff durch Wasserdampf überdestillirt. Beim Abkühlen auf 0° erstarrt derselbe und ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein. Der Schmelzpunkt wurde dann bei 38° gefunden.

---

623. Otto Scherler: Ueber die Einwirkung des Chlors und der Salpetersäure auf die Methylnaphtaline.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. December.)

Die Herstellung von Abkömmlingen der Methylnaphtaline macht Schwierigkeiten, welche bisher dadurch vermehrt waren, dass man die Kohlenwasserstoffe nicht rein zur Verfügung hatte.

Mit den nach Maassgabe der vorhergehenden Mittheilung gereinigten Kohlenwasserstoffen wurde Folgendes festgestellt.

I. Einwirkung des Chlors auf β-Methylnaphtalin bei gewöhnlicher Temperatur.

Wenn man Kaliumchlorat und Salzsäure auf β-Methylnaphtalin unter den Bedingungen, welche E. Fischer[1]) für Naphtalin geeignet fand, einwirken lässt, so beobachtet man die Bildung eines Additionsproductes, welches zunächst in warzenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 146—147° erhalten wurde.

Da nach diesem Verfahren die Ausbeute sehr gering ist, dieselbe auch durch einen Ueberschuss von Kaliumchlorat nicht vermehrt wird, so wurde Chlorgas eingeleitet und zwar zuerst in die Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffs ohne Erfolg; es konnte, nachdem der Chlorstrom etwa 6 Stunden hindurchgegangen war, nicht einmal eine

---

ese Berichte XI, 35.

Gewichtszunahme constatirt werden. Günstiger gestaltete sich das Resultat, als das Chlorgas direct auf den Kohlenwasserstoff einwirkte.

Die Reaction verläuft folgendermaassen: Getrocknetes Chlorgas wurde vermittelst einer Glasröhre in den Kohlenwasserstoff geleitet. Sobald das Gas mit dem letzteren zusammenkommt, schmilzt derselbe. Nach einiger Zeit tritt eine schwache Erwärmung ein, welche eine Kühlung nothwendig macht.

Das dünnflüssige Oel wird allmählich zäher, so dass endlich die Einleitungsröhre in der Masse feststeht. Das Einleiten währte bei 30—40 g Kohlenwasserstoff gegen 20 Stunden. Am Schluss hat sich das Gewicht des angewendeten Kohlenwasserstoffs verdoppelt. Während des ganzen Processes entweicht neben unverändertem Chlor Salzsäuregas, das sich durch Bildung von weissen Dämpfen bemerkbar macht.

Bei diesem Process gewinnt man den festen Körper in grösserer Menge als nach dem ersten Verfahren mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Jedoch verursacht die Trennung durch Abpressen grosse Schwierigkeiten und Verluste. Am zweckmässigsten verfährt man in folgender Weise. Man wäscht das erhaltene Product mit Wasser, um das überschüssige Chlor und das zurückgebliebene Salzsäuregas zu entfernen, trocknet, bringt dann die Masse in einen Kolben, übergiesst dieselbe mit Ligroïn und schüttelt tüchtig um.

Es bleibt ein weisses Pulver ungelöst zurück. Dasselbe wird auf ein Filter gebracht, mit Ligroïn ausgewaschen, getrocknet und in Aether gelöst. Beim langsamen Verdunsten des Aethers scheiden sich prächtige, grosse Krystalle ab, welche einen Schmelzpunkt von 148^0 haben. Dieselben zeigen elektrisches Verhalten in auffallender Weise, wenn man sie zerreibt; sie werden mit grosser Heftigkeit aus dem Mörser geschleudert. Die Zahlen der Analyse stimmen für einen Körper mit 5 Chloratomen.

	Berechnet für $C_{11}H_9Cl_5$	Gefunden I.	II.	III.	
C_{11}	41.44	—	—	41.26	pCt.
H_9	2.83	—	—	3.06	»
Cl_5	55.73	55.44	55.68	—	»
	100.00.				

Die Krystalle sind unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Aether und Eisessig. Bei längerem Erhitzen auf eine ihrem Schmelzpunkt nahe Temperatur sublimiren sie in langen, breiten Nadeln; bei längerem Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren zersetzen sie sich allmählich. Hr. Dr. Fock hatte die Güte, die Krystallformen einer näheren Untersuchung zu unterziehen, deren Ergebniss hier folgt.

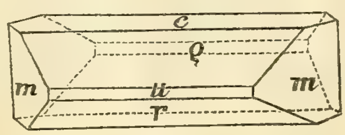
»Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a:b:c = 1.3696:1:1.4852. \quad \beta = 81^0\ 47'$.

Beobachtete Formen:

$c = (001)\ o\,P$, $a = (100)\ \infty P \infty$, $m = (110)\ \infty P$, $s = 101 - P\infty$,
$r = (\bar{1}01) + P\infty$ und $o = (\bar{1}12) + {}^1/_2 P$.

Farblose, glänzende Krystalle von 3—5 mm Grösse. Meistens sind die Individuen ein wenig nach der Symmetrieachse verlängert und nehmen dann, je nachdem die Querflächen r und s von gleicher Grösse sind oder s vorherrschend erscheint, einen prismatischen bezw. tafelförmigen Habitus an. Bisweilen herrschen auch die Prismaflächen m vor und dann erscheinen die Krystalle kurzprismatisch hauptsächlich nach der Verticalaxe. Die Mehrzahl der Individuen aber zeigt das Aussehen der nachstehenden Figur.



Das Orthopinakoïd *a* und die Basis *c* sind in der Regel nur von geringer Ausdehnung und fehlen nicht selten auch ganz. Die Hauptpyramide *o* wurde nur an einem einzigen Krystall in untergeordneter Ausdehnung beobachtet.

		Beobachtet	Berechnet
$m:m$	$= (110):(\bar{1}10)$	$= 72^0\ 50'$	—
$a:c$	$= (100):(001)$	$= 81^0\ 47'$	—
$s:c$	$= (101):(001)$	$= 42^0\ 54$	—
$m:c$	$= (110):(001)$	$= 85^0\ 17'$	$85^0\ 8'$
$c:r$	$= (001):(\bar{1}01)$	$= 51^0\ 50'$	$51^0\ 47'$
$m:s$	$= (110):(101)$	$= 62^0\ 32'$	$62^0\ 29'$
$m:r$	$= (\bar{1}00):(\bar{1}01)$	$= 65^0\ 42'$	$65^0\ 51'$
$o:o$	$= (\bar{1}12):(\bar{1}12)$	= —	$69^0\ 6'$
$o:c$	$= (\bar{1}12):(001)$	$= 44^0\ 46'$	$44^0\ 37'$
$o:r$	$= (\bar{1}12):(\bar{1}01)$	$= 40^0\ 1'$	$40^0\ 1'$
$o:a$	$= (\bar{1}12):(\bar{1}00)$	= —	$72^0\ 3'$
$o:s$	$= (\bar{1}12):(101)$	= —	$76^0\ 8'$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis *c*, deutlich nach dem Prisma *m*. Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene. Durch die Basis *c* gesehen tritt eine Axe scheinbar um circa 55^0 geneigt gegen die Normale zu dieser Fläche im spitzen Winkel β aus.«

Was die Constitution betrifft, so ist dieser Körper das

Chlor-β-Methylnaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_6Cl\,CH_3Cl_4$,

wie sich aus dem folgenden Versuch ergiebt.

Wenn von den fünf Chloratomen sich vier addirt haben, eines aber substituirt hat, so muss es beim Behandeln mit alkoholischem Kali einen Körper mit drei substituirten Chloratomen, ein Trichlor-β-Methylnaphtalin geben, gemäss folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6Cl\,CH_3Cl_4 + 2\,KOH = 2\,KCl + 2\,H_2O + C_{10}H_4Cl_3\,CH_3$$

Die Abspaltung der Salzsäure durch alkoholisches Kali geschah in folgender Weise: Die gepulverten Krystalle wurden in einem Kolben mit Alkohol übergossen, feste Stückchen Kali im Ueberschuss hinzugesetzt und auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Es scheidet sich Chlorkalium aus, zugleich färbt sich die Lösung dunkelbraun. Dieselbe wurde in Wasser gegossen und der Alkohol verjagt. Es scheidet sich eine feste, dunkelgelb gefärbte Masse ab, welche abfiltrirt, mehrere Male in Alkohol aufgenommen und mit Thierkohle gekocht wurde. Man erhält so kleine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 182°.

Die Analyse zeigte, dass dieser Körper ein

Trichlor-β-Methylnaphtalin, $C_{10}H_4Cl_3\,CH_3$,

ist.

	Berechnet für $C_{11}H_7Cl_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{11}	53.77	—	53.29	pCt.
H_7	2.85	—	3.12	»
Cl_3	43.38	42.95	—	»
	100.00.			

Das Trichlor-β-Methylnaphtalin ist in Aether, Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol. Man erhält es auch, wenn man das in Aether gelöste Chlor-β-Methylnaphtalintetrachlorid in eine alkoholische Kalilösung giesst. Es findet eine augenblickliche Abscheidung von Chlorkalium statt. Das Product wird in Wasser gegossen, der Alkohol und Aether verjagt; es hinterbleibt dann eine feste, gelblich gefärbte Masse als Rückstand, die, wie oben behandelt, dieselben Nadeln des Trichlor-β-Methylnaphtalins giebt. Kocht man die gepulverte Substanz des Chlor-β-Methylnaphtalintetrachlorids sehr lange Zeit mit verdünnter Salpetersäure, so verwandelt sie sich allmählich in ein Oel, welches schliesslich vollständig in Lösung geht. Beim Abdampfen erhält man einen Körper, der sehr leicht in Wasser löslich ist, stark sauer reagirt und nach dem Umkrystallisiren aus wenig Wasser bei 206° schmilzt. Längere

Zeit auf 140—160° erhitzt, sublimirt er in glänzenden, farblosen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 138° haben und sich als chlorfrei erwiesen.

Dieser Körper stimmt mit dem Phtalsäureanhydrid überein.

Aus der Bildung von Phtalsäure aus Chlor-β-Methylnaphtalintetrachlorid ersieht man, dass die Chloratome sich nur an einem Ring befinden, und zwar an demjenigen, an welchem die Methylgruppe steht.

Aeusserst leicht wird das Chlor-β-Methylnaphtalintetrachlorid oxydirt, wenn man es in Lösung bringt, wozu am besten Eisessig benutzt wird. Setzt man zu einer solchen erwärmten Lösung Kaliumpermanganat, in Eisessig oder Wasser gelöst, allmählich hinzu, so zeigen sich sofort die Oxydationserscheinungen in der Entfärbung und Ausscheidung von Manganoxydhydrat.

Da diese Oxydation indess bis zur vollständigen Zerstörung zu gehen scheint, so wurde nur soviel Kaliumpermanganat verwandt, als zur Oxydation der Methylgruppe erforderlich war.

Nach beendigter Reaction filtrirt man vom Braunstein ab. War das Kaliumpermanganat in wässriger Lösung angewendet worden, so scheiden sich nach etwa zwölfstündigem Stehen blattartige Nadeln ab; bei Anwendung einer Lösung des Kaliumpermanganats in Eisessig ist zuvor ein Zusatz von Wasser bis zur Trübung und ebenfalls längeres Stehenlassen erforderlich.

Trotzdem die so erhaltenen Nadeln mehrere Male aus Essigsäure umkrystallisirt wurden und dieselben auch einen bestimmten Schmelzpunkt von 70° zeigten, konnten doch keine stimmenden Analysen erhalten werden. Dieselben lassen eine Trichlornaphtoësäure vermuthen. Bei Anwendung von 10 g Substanz in jedem Falle war die Ausbeute äusserst gering.

Je nach den verschiedenen Darstellungen waren die Ergebnisse der Analysen folgende:

Ber. für $C_{10}H_4Cl_3COOH$		Gefunden I.	II.	III.	
C_{11}	47.91	—	49.80	48.08	pCt.
H_5	1.81	—	3.78	3.82	»
O_2	11.62	—	—	—	»
Cl_3	38.66	39.22	—	—	»
	100.00				

Der Körper löst sich in Kalilauge sehr schwer, auf Zusatz von Säuren scheidet er sich aus solch einer Lösung in dunklen Flocken ab.

Das sowohl durch Abpressen von dem Chlor-β-Methylnaphtalintetrachlorid als auch durch Verdunsten der Ligroïnlösung gewonnene Oel hat eine dunkelbraune Farbe und zeigt bei wiederholten Darstellungen einen verschiedenen, aber hohen Chlorgehalt, z. B. 48.67 pCt. Beim Erhitzen spaltet es Salzsäure ab.

Um aus diesem Gemisch von verschiedenen Chlorproducten, wenn möglich, einheitliche Körper zu gewinnen, behandelte ich es mit alkoholischem Kali. Das Oel wurde in einen Kolben gebracht, mit Alkohol übergossen und kleine Stückchen Kali hinzugefügt. Beim Umschütteln scheidet sich schon Chlorkalium ab und es tritt dabei eine so heftige Erwärmung ein, dass der Alkohol ins Sieden geräth. Um alles Oel in Reaction zu bringen, wurde noch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das Product wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, das gebildete Chlorkalium und das überschüssige Kali löst sich auf. Man verjagt den Alkohol und filtrirt das Ausgeschiedene, welches eine zähflüssige Masse darstellt, ab. Wird dieselbe in Alkohol gelöst, so sammelt sich beim Erkalten am Boden ein dünnflüssiges Oel an, während darüber sich kleine, unreine Krystalle absetzen. Dieselben werden von dem Oel durch Absaugen und Abpressen möglichst getrennt und durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Kochen mit Thierkohle gereinigt. Der Körper scheidet sich in Nadeln ab, welche etwas gelblich gefärbt sind. Sie verfilzen sehr fest in einander, sind wachsartig biegsam und schmelzen unscharf von 140—146°. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen am besten für ein Tetrachlor-β-Methylnaphtalin.

Ber. für $C_{10}H_3Cl_4CH_3$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{11}	47.15	48.38	—	pCt.
H_6	2.14	2.80	—	«
Cl_4	50.71	—	48.51	«
	100.00.			

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Trichlor-β-Methylnaphtalin.

Die Trennung des festen Tetrachlor-β-Methylnaphtalins vom Oel kann auch durch Destillation im Vacuum geschehen. Bei 20 mm Druck geht bis 220° ein Oel über; die folgende Fraction, bis 237°, erstarrt in der Vorlage. In Alkohol gelöst, krystallisirt es in Nadeln, die mit den oben beschriebenen übereinstimmen. Obgleich sie in diesem Falle farblos waren, konnte doch kein anderes Resultat in der Analyse erhalten werden.

Das Oel, welches sowohl durch Verdunsten des Alkohols als auch durch Destillation gewonnen wurde, enthält noch immer einen beträchtlichen Theil des Tetrachlor-β-Methylnaphtalins gelöst und scheidet dasselbe bei längerem Stehenlassen in einer Kältemischung ab; das Oel kann durch Abgiessen davon getrennt werden. Es wurde mehrere Male im luftverdünnten Raume destillirt, da es bei gewöhnlichem Druck eine Zersetzung erleidet, und siedete bei einem Druck von 20 mm bei 186—210°.

Da der Siedepunkt bei 189° längere Zeit constant war, so wurde dieser Theil für sich aufgefangen. Derselbe stellte ein hellgelbes Oel dar, welches bei langem Stehen sich allmählich dunkler färbte. Die Analyse zeigte, dass es ein

Dichlor-β-Methylnaphtalin, $C_{10}H_5Cl_2CH_3$

ist.

	Ber. für $C_{11}H_8Cl_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{11}	62.56	—	62.28	pCt.
H_5	3.79	—	4.03	»
Cl_2	33.65	32.98	—	»
	100.00.			

Es verhält sich Lösungsmitteln gegenüber wie der vorangehende Körper.

II. Einwirkung von Chlor auf α-Methylnaphtalin bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Process des Einleitens von Chlor in α-Methylnaphtalin verläuft dem beim β-Methylnaphtalin geschilderten ganz analog. Das Oel färbt sich dunkelbraun und wird ebenfalls allmählich ganz dickflüssig. Auch hier entweicht Salzsäuregas. Am Ende des Processes hat sich das Gewicht des Kohlenwasserstoffs verdoppelt. Ein fester Körper ist indess nicht entstanden. Das sehr zähflüssige Oel zersetzt sich schon beim Erwärmen unter Abspaltung von Salzsäuregas. Um aus demselben bestimmte Körper zu bekommen, wurde es mit alkoholischem Kali behandelt. Auch hier ist der Vorgang derselbe wie bei der oben beschriebenen Behandlung des Oels, welches aus dem festen Kohlenwasserstoff gewonnen war. Das Gemisch spaltet Chlorkalium ab und erhitzt sich sehr stark. Nachdem es längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde es nach dem Erkalten in Wasser gegossen und der Alkohol verjagt. Es hinterbleibt ein dickflüssiges, braunschwarzes Oel. Dasselbe wurde in Alkohol gelöst, mit Thierkohle längere Zeit gekocht und dann filtrirt. Beim Erkalten sammelt sich am Boden des Gefässes ein Oel an, während in demselben und an den Wänden sich kleine, dunkelgefärbte Nadeln absetzen. Dieselben wurden von dem Oel durch Absaugen getrennt. Das Oel selbst scheidet nach dem Verdunsten des Alkohols bei längerem Stehen noch eine kleine Menge des festen Körpers ab, die ebenfalls durch Absaugen und Abpressen gewonnen werden kann. Die Nadeln wurden häufig in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von 145—146° und waren gelblich gefärbt. Sie verfilzen sich sehr leicht miteinander und sind in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, löslich.

Die Analyse zeigte, dass es ein

Trichlor-α-Methylnaphtalin, $C_{10}H_4Cl_3CH_3$,

ist.

	Berechnet für $C_{10}H_4Cl_3CH_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C_{11}	53.77	—	—	53.43	pCt.
H_7	2.85	—	—	2.78	»
Cl_3	43.38	43.02	43.34	—	»
	100.00.				

Das neben dem Trichlor-α-Methylnaphtalin gewonnene Oel wurde im luftverdünnten Raume destillirt. Bei 30 mm Druck geht innerhalb 100—220° eine geringe Menge eines Oels von unangenehmem Geruch ohne festen Siedepunkt über, während der Rückstand im Kolben sich vollständig zersetzt. Aus dem Destillat konnte kein einheitlicher Körper gewonnen werden.

III. Einwirkung von Chlor auf siedendes β-Methylnaphtalin.

Von Schulze[1]) ist bereits das β-Naphtylmethylchlorid,

$C_{10}H_7CH_2Cl$,

durch Einleiten von Chlor in siedendes β-Methylnaphtalin erhalten worden.

Ich versuchte, die beiden höher chlorirten Verbindungen darzustellen.

Dabei verfuhr ich so wie Schulze, nur mit dem Unterschiede, dass der Chlorstrom längere Zeit durch den siedenden Kohlenwasserstoff ging.

Das erhaltene Product war ganz schwarz gefärbt, erstarrte beim Erkalten und schmolz, auf dem Wasserbade erwärmt, zu einem dickflüssigen Theer zusammen. Bei der Destillation im luftverdünnten Raum (25 mm) ging zuerst von 136° an unveränderter Kohlenwasserstoff über. Die Fraction von 160—180° erstarrte zum grössten Theil in der Vorlage; oberhalb dieser Temperatur trat eine vollständige Zersetzung des Rückstandes ein.

Das zum grössten Theil erstarrte Product wurde ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die dabei erhaltenen weissen Blättchen zeigten einen Schmelzpunkt von 47° und stellten das schon von Schulze erhaltene Naphtylmethylchlorid dar. Es scheint daher unmöglich, die höher chlorirten Verbindungen nach diesem Verfahren zu gewinnen.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1527.

IV. Einwirkung von Chlor auf siedendes α-Methylnaphtalin unter gewöhnlichem Druck.

α-Methylnaphtalin wurde in einem Kolben auf einem Oelbad bis auf 250° erhitzt und ein getrockneter Chlorstrom in dasselbe eingeleitet. Die sich bildenden Dämpfe des Kohlenwasserstoffes wurden durch einen Rückflusskühler verdichtet. Der Chlorstrom ging etwa 2 Stunden hindurch; das Oel hatte sich geschwärzt und war etwas dickflüssig geworden. Die Gewichtszunahme entsprach etwas weniger als einem Atom Chlor. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt eine Zersetzung ein; auch macht sich hier als auch bei der Destillation im Vacuum ein heftiges Stossen bemerkbar. Es wurde deshalb hier wie auch in allen folgenden Fällen die Destillation im Vacuum unter Luftzutritt durch eine Capillare ausgeführt; die Erhitzung geschieht dabei zweckmässig mittelst eines Luftbades.

Bei 20 mm Druck ging von 140°—200° ein hellgelbes Oel über, dessen letzte Theile etwas dunkler gefärbt waren; am Schluss trat eine Zersetzung ein. Im Destillationskolben blieb eine kohlige Masse zurück. Das genannte Destillat wurde nun der fractionirten Destillation unterworfen, und zwar wurde dazu der Apparat von Thorne[1]) benutzt.

Druck 25 mm	I.	Fraction	140°—165°
	II.	»	165°—172°
	III.	»	172°—182°
	IV.	»	182°—192°
	V.	»	192°—200°

Die letzte Fraction siedet auch hier unter theilweiser Zersetzung und ist dunkler gefärbt als die übrigen. Fraction I.—IV sind schwach gelbgefärbte Oele. II.—V. zeigten folgenden Chlorgehalt:

II	enthielt	21.60	pCt.	Chlor
III	»	26.08	»	»
IV	»	29.31	»	»
V	»	32.08	»	»

Da auch hier vor 200° schon eine Zersetzung eintritt, so scheint es nicht möglich zu sein, dass man das Naphtylmethylenchlorid $C_{10}H_7CHCl_2$, welchem 33.65 pCt. Chlor entsprechen, durch Destillation erhalten kann.

Das Naphthylmethylchorid verlangt 20.11 pCt. Chlor.

Durch fortgesetztes Fractioniren wurde ein Oel erhalten, welches diesem Chlorgehalt entsprach. — Das

[1]) Diese Berichte XVI, 1327.

α-Naphtylmethylchlorid, $C_{10}H_7CH_2Cl$,

ist ein hellgelbes Oel, welches in allen Lösungsmitteln ausgenommen Wasser, löslich ist. Unter einem Druck von 25 mm siedet es bei 167°—169°; beim Sieden unter gewöhnlichem Druck findet eine Abspaltung von Salzsäure statt.

	Berechnet für $C_{10}H_7CH_2Cl$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{11}	74.79	—	74.53	pCt.
H_9	5.10	—	5.29	»
Cl	20.11	20.09	—	»
	100.00.			

V. Einwirkung von Chlor resp. Brom auf α- und β-Methylnaphtalin im Sonnenlicht.

Der Versuch, ein Halogen in den Kohlenwasserstoff bei directer Einwirkung des Sonnenlichts einzuführen, wurde zuerst mit α-Methylnaphtalin und Brom gemacht. Zu 30 g Kohlenwasserstoff wurden 46.7 g Brom langsam im Sonnenlicht hinzutropfen gelassen. Bei jedem Tropfen entweicht ein heftiger Strom von Bromwasserstoffgas, allmählich färbt sich der Kohlenwasserstoff unter Erwärmung dunkelbraun. Nach beendigter Reaction wurde Kohlensäure hindurchgeleitet, um Bromwasserstoff zu vertreiben. Durch wiederholtes Fractioniren bei vermindertem Druck erhält man ein Oel, welches 1 Atom Brom enthält.

Der Körper spaltet mit alkoholischem Silbernitrat, selbst bei längerem Kochen, kein Bromsilber ab. Das Brom geht also bei diesem Process nicht, wie beim Toluol, in die Seitenkette, sondern in den Kern.

Das

Brom-α-methylnaphalin, $C_{10}H_6BrCH_3$,

ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches unter einem Druck von 30 mm bei 178—179° siedet und identisch ist mit dem von Schulze[1]) bereits dargestellten.

	Berechnet für $C_{10}H_6BrCH_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{11}	59.73	—	59.34	pCt.
H_9	4.07	—	4.52	»
Br	36.20	35.77	—	»
	100.00.			

Die Pikrinsäureverbindung schmilzt bei 105°, wie Schulze angiebt.

[1]) Diese Berichte XVII, 1527.

Beim Einleiten von Chlor in β-Methylnaphtalin im Sonnenlicht schmilzt der Kohlenwasserstoff sofort, erwärmt sich stark und wird dunkel gefärbt. Während des ganzen Processes entweicht Salzsäuregas. Das Durchleiten dauerte so lange, bis die Gewichtszunahme einem Atom Chlor entsprach. Das Chlorproduct wurde unter einem Druck von 30 mm überdestillirt und dann fractionirt. Man erhält so ein

Chlor-β-Methylnaphtalin, $C_{10}H_6ClCH_3$.

Dasselbe stellt ein farbloses Oel dar, welches unter einem Druck von 25 mm bei 159—161° siedet und in allen Lösungsmitteln löslich ist, nicht aber in Wasser. Mit alkoholischem Silbernitrat findet keine Abspaltung von Chlorsilber statt.

Berechnet für $C_{10}H_6ClCH_3$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{11}	74.79	—	74.41	pCt.
H_9	5.10	—	5.39	»
Cl	20.11	19.90	—	»
	100.00.			

Mischt man eine concentrirte alkoholische Lösung des Chlor-β-methylnaphtalins mit einer concentrirten alkoholischen Pikrinsäurelösung, so scheiden sich beim Erkalten feine, gelbe Nadeln des Pikrats aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von 106—107° zeigen.

Berechnet für $C_{10}H_6ClCH_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	10.36	10.54 pCt.

Beim Einleiten von Chlor in α-Methylnaphtalin im Sonnenlicht tritt ebenfalls neben der Entwickelung von Salzsäuregas eine Erwärmung und Dunkelfärbung ein.

Durch wiederholtes Fractioniren kommt man zum

Chlor-α-methylnaphtalin, $C_{10}H_6ClCH_3$,

welches unter einem Druck von 30 mm bei 167—169° siedet. Im Uebrigen verhält es sich ebenso wie das Chlor-β-methylnaphtalin.

Berechnet für $C_{10}H_6ClCH_3$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{11}	74.79	—	74.39	pCt.
H_9	5.10	—	5.32	»
Cl	20.11	20.41	—	»
	100.00.			

Das Pikrat krystallisirt in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 101—102°.

Berechnet für $C_{10}H_6CbCH_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	10.36	10.42 pCt.

Mononitro-α-methylnaphtalin.

Als erster hat Schulze[1]) die Nitrirung des α-Methylnaphtalins ausgeführt, ohne indess nähere Angaben zu machen. Später nitrirte Dr. R. Schneider im technologischen Institute diesen Kohlenwasserstoff und stellte die genaueren Bedingungen fest, unter welchen die Nitrirung am günstigsten verläuft. Er hatte aber insofern mit Schwierigkeiten zu kämpfen, als er nicht nur die Nitroverbindung des flüssigen, sondern stets, und zwar in bedeutenden Mengen, diejenige des festen Kohlenwasserstoff bekam. Letztere ist fest (Schmp. 81°) und bereits von Schulze[1]) dargestellt. Deshalb wurden die Versuche nicht veröffentlicht.

Nachdem nun Hr. Prof. Wichelhaus das α-Methylnaphtalin vollkommen rein hergestellt hat, vollzog ich nochmals die Nitrirung in der Weise wie Schneider gearbeitet hatte.

30 g α-Methylnaphtalin wurden in 45 g Eisessig gelöst und aus einem Tropftrichter 23 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.48 tropfenweise hinzugesetzt. Die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun und erwärmt sich, so dass eine Kühlung erforderlich ist. Nach beendigtem Zusatz der Salpetersäure wird noch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, und darauf das abgekühlte Reactionsgemisch in Wasser gegossen. Es scheidet sich am Boden des Gefässes ein dunkelbraunes Oel ab, welches durch wiederholtes Waschen von Säure befreit und zur weiteren Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben wird. Hierbei ist es nöthig, den Kolben, in welchem die Destillation vorgenommen wird, auf etwa 180° zu erwärmen, da nur in diesem Falle das Nitroproduct leicht und vollständig übergeht. Das Destillat wird im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Phorphorsäureanhydrid getrocknet und der Destillation im Vacuum unterworfen, da bei Atmosphärendruck eine vollständige Zersetzung eintritt. Schon bei der zweiten Destillation siedet es constant unter einem Druck von 27 mm bei 194—195°.

Das Mononitro-α-methylnaphtalin ist ein hellgelbes Oel, das in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich ist, bei —21° dickflüssig wird, aber nichts Festes ausscheidet.

Ber. für $C_{10}H_6(NO_2)CH_3$		Gefunden
N	7.49	7.53 pCt.

[1]) Diese Berichte XVII, 844.

Berichtigungen:

Jahrg. XXIV, No. 17,	S. 3317,	Z. 1 v. u.	lies:	»existiren.«	statt »existiren«.«
» » »	» 3323,	» 23 v. o.	lies:	»Diäthylamin«	statt »Pyridin.«
» » »	» 3326,	» 9 v. o.	lies:	»»Hierzu«	statt »Hierzu.«
» » »	» 3326,	» 15 v. o.	lies:	»betrachtet««	statt »betrachtet.«
» » »	» 3337,	6. Columne gegenüber 1.35 Mol.	lies:	»—0.01«	statt »+0.01.«

Nächste Sitzung: Montag, 14. December 1891, Abends 7 $1/2$ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 18; ausgegeben am 14. December 1891).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Moleculare Brechung und Dispersion verschiedener Substanzen in Lösung, von J. H. Gladstone (*Chem. Soc. Journ.* 1891, 589). Als Fortsetzung seiner früheren Untersuchung über den gleichen Gegenstand giebt Verfasser in mehreren Tabellen für eine grosse Reihe verschiedenartiger Substanzen die in Lösung beobachteten Werthe des molecularen Brechungs- und Dispersionsvermögens mit angeknüpften kurzen Bemerkungen. Horstmann.

Ueber die Löslichkeit von Natriumcarbonat und -bicarbonat in Kochsalzlösungen, von R. Reich (*Monatsh. f. Chem.* **12**, 464). Nach den Beobachtungen des Verfassers nimmt die Löslichkeit der krystallisirten Soda in Kochsalzlösung bei 15° mit wachsender Concentration der letzteren zuerst ab und dann wieder zu. Die Löslichkeit y als Function des Chlornatriumgehalts x in 100 Theilen Wasser wird durch die Formel dargestellt:

$$y = 61.406 - 2.091077\,x + 0.055493\,x^2 - 0.000297357\,x^3$$

Darnach liegt das Minimum bei x = 23.15, wo y = 39.05. — Beim Einleiten von Kohlensäure in die gesättigten Lösungen wird um so mehr von der Soda als Bicarbonat ausgefällt, je höher der Kochsalzgehalt ist. Ein Maximum ist nicht nachweisbar. Horstmann.

Verbrennungs- und Bildungswärme der Nitrobenzole, von Berthelot und Matignon (*Compt. rend.* **113**, 246). Die numerischen Resultate der Verfasser sind in folgender kleinen Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen der Spalte (V) geben die Verbrennungswärmen bei constantem Druck bezogen auf ein Formelgewicht; die Spalte (S) den Wärmewerth des Substitutionsvorganges $RH_n + nNO_3H = R.(NO_2)_n + nH_2O$. Für Mononitrobenzol beträgt letzterer nach früheren Messungen + 36 Cal.

		(V)	(S)
Dinitrobenzol,	Ortho	703.5 Cal.	2 × 29.1 Cal.
»	Meta	697.0 »	2 × 32.4 »
»	Para	696.5 »	2 × 33.2 »
Trinitrobenzol,	(1,3,5)	663.8 »	3 × 30.3 »
»	(1,2,4)	678.5 »	3 × 25.4 »

Die Isomeren verhalten sich also nicht ganz gleich, und der Wärmewerth der Substitution wird, wie in den meisten ähnlichen Fällen, um so kleiner, je mehr NO_2-Gruppen eingeführt sind. Die Verfasser bemerken ferner, dass allgemein die Bildungswärme der Nitroderivate nahe mit derjenigen der betr. Muttersubstanz übereinstimmt. Der Sauerstoff des NO_2 entwickelt demnach bei der Verbrennung annähernd dieselbe Wärmemenge wie freier Sauerstoff.

Horstmann.

Ueber die Ausdehnung des Phosphors und die Volumänderung desselben beim Schmelzpunkt, von A. Leduc (*Compt. rend.* **113**, 259). Verfasser hat sich durch den Versuch nochmals überzeugt, dass die Volumänderung des Phosphors beim Schmelzen (Ausdehnung im Verhältniss 1 : 1.0345) plötzlich bei constanter Temperatur stattfindet.

Horstmann.

Studien über die chemische Neutralisation der Säuren und Basen mit Hülfe der elektrischen Leitfähigkeit, von D. Berthelot (*Compt. rend.* **113**, 261). Vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 254.

Horstmann.

Mechanische Bestimmung der Kohlenstoffverkettung in den organischen Verbindungen, von G. Hinrichs (*Compt. rend.* **113**, 313). Vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 614.

Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen. XXIV. Ueber die Hydrirung geschlossener Ringe, von F. Stohmann und Cl. Kleber (*Journ. für prakt. Chemie N. F.* **43**, 538). Im Anschluss an ihre erste Mittheilung über den gleichen Gegenstand (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 67) haben die Verfasser noch folgende Verbrennungswärmen in der calorimetrischen Bombe gemessen (bezogen auf ein Formelgewicht bei constantem Druck):

Δ 2, 5-Dihydroterephtalsäure (fumaroïde)	$C_8H_8O_4$	845.4 Cal.
Dihydrophtalsäure	$C_8H_8O_4$	843.1 »
Δ 2-Tetrahydrophtalsäure	$C_8H_{10}O_4$	881.6 »
Hexahydromellithsäure (fumaroïde) . .	$C_{12}H_{12}O_{12}$	923.9 »

Bezüglich der hydrirten Phtalsäuren haben hiernach alle die Folgerungen Gültigkeit, welche früher bezüglich der hydrirten Terephtalsäuren abgeleitet wurden. — Die Hydromellithsäure schliesst sich mit der gefundenen Verbrennungswärme regelmässig an die Hexahydro-

rephtalsäure und das Hexahydrobenzol an, sofern durch den Eintritt der COOH-Gruppen für H die Verbrennungswärme um ein Geringes erniedrigt wird (vergl. Abh. XVIII und XIX, *diese Berichte* XXII, Ref. 631). Die Differenz gegen die Mellithsäure selbst erscheint jedoch bedeutend kleiner, als man nach Analogie erwarten sollte. Die Abweichung hängt mit der früher (a. a. O.) erwähnten Thatsache zusammen, dass die Verbrennungswärme von der Trimesinsäure bis zur Mellithsäure steigt, gegen die oben angeführte Regel. Beide Erscheinungen führen die Verfasser auf eine abnorme Energieanhäufung in der Mellithsäure in Folge ihrer Constitution zurück. Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen. XXV. Ueber den Wärmewerth der Nahrungsbestandtheile und deren Derivate, von F. Stohmann und H. Langbein (*Journ. für prakt. Chem. N. F.* 44, 336). Stohmann ist in dieser Arbeit wieder zu dem Ausgangspunkt seiner calorimetrischen Studien zurückgekehrt, zur Verbrennungswärme der physiologisch wichtigen Stoffe. Die mit der calorimetrischen Bombe erlangten Resultate sind in folgenden beiden Tabellen zusammengestellt.

I. Eiweissstoffe.

Verbrennungswärme pro Gramm in kleinen Calorien.

Elastin	5961.3	Fleisch III.	5662.6
Pflanzenfibrin	5941.6	Fleisch I.	5640.9
Serumalbumin	5917.8	Blutfibrin	5637.1
Syntonin	5907.8	Harnack's Eiweiss	5553.0
Hämoglobin	5885.1	Wollfaser	5510,2
Milchcaseïn I.	5867.0	Conglutin	5479.0
» II.	5849.6	Hautfibroïn	5355.1
Eidotter	5840.9	Pepton	5298.8
Legumin	5793.1	Chondrin	5130.6
Vitellin	5745.1	Osseïn	5039.9
Eieralbumin	5735.2	Fibroïn	4979.6
Fleischfaser V.	5720.5	Chitin	4650.3
Krystall. Eiweiss	5672.0		

II. Derivate der Eiweissstoffe.

Verbrennungswärme pro Formelgewicht in grossen Calorien bei constantem Druck.

Glycocoll	$C_2H_5NO_2$	234.6 Cal.
Alanin	$C_3H_7NO_2$	387.7 »
Leucin	$C_6H_{13}NO_2$	855.8 »
Sarkosin	$C_3H_7NO_2$	401.2 »
Hippursäure	$C_9H_9NO_3$	1014.5 »
Asparaginsäure	$C_4H_7NO_4$	385.2 »

Harnstoff	CH_4N_2O	152.2 Cal.
Asparagin	$C_4H_8N_2$	463.5 »
Kreatin, krystallisirt .	$C_4H_9N_3O_2, H_2O$	553.3 »
» wasserfrei . .	$C_4H_9N_3O_2$	560.0 »
Harnsäure	$C_5H_4N_4O_3$	460.5 »
Guanin	$C_5H_5N_5O$	586.6 »
Coffeïn	$C_8H_{10}N_4O_2$	1014.9 »

Die jetzt erhaltenen Zahlen bezüglich der Eiweissstoffe unterscheiden sich von den früher vermittelst der Kaliumchloratmethode erhaltenen um einen nahezu constanten kleinen Betrag, was auf eine zur Zeit der früheren Messungen schwer zu vermeidende Ungenauigkeit einer Fundamentalconstanten zurückzuführen ist. Die Kaliumchloratmethode an sich verdient nicht die scharfe Verurtheilung, die ihr zuweilen, namentlich von Berthelot, zu Theil geworden ist. Mit den neueren Bestimmungen von Berthelot und André (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 316, 375) stimmen die Resultate der Verfasser im Allgemeinen befriedigend überein. Grössere Abweichungen bei den Eiweissstoffen erklären sich durch ungleiche Zusammensetzung der untersuchten Präparate hinlänglich. Aus der weiteren Discussion der Resultate möge hervorgehoben sein der beträchtliche Unterschied in den Wärmewerthen der Isomeren Alanin und Sarkosin. Die Verfasser führen diesen Unterschied darauf zurück, dass der Wärmewerth einer an Stickstoff gebundenen Methylgruppe bedeutend höher liegt, als wenn die gleiche Gruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Dieser Satz konnte durch andere Beispiele bestätigt werden. Horstmann.

Ueber den osmotischen Druck von Salzen in Lösung, von R. H. Adie (*Journ. chem. Soc.* 1891, 344). Verfasser hat erneute Versuche über den osmotischen Druck nach Pfeffer's Methode unternommen. Die dialytische Scheidewand bildete ein Gefäss aus unglasirtem Porzellan, in welches eine Niederschlagsmembran von Ferrocyankupfer eingelagert war. Die Herstellung des Apparates wird genau beschrieben und der Verfasser erklärt sich mit dessen Wirksamkeit zufrieden. Leider sind die Versuche auf Lösungen von Salzen beschränkt geblieben, bei welchen nach den bisher bekannten Thatsachen einfache Verhältnisse nicht zu erwarten waren. Die beobachteten Drucke waren im Allgemeinen stets grösser als sie nach van 't Hoff's Gesetz ohne Dissociation sein sollten; Temperaturzunahme bewirkte nach einem Versuche die gesetzmässige Drucksteigerung, und in Gemischen war der beobachtete Gesammtdruck annähernd gleich der Summe der Drucke der Bestandtheile. Horstmann.

Ueber die scheinbare Veränderlichkeit des elektrochemischen Aequivalentes des Kupfers, von J. Vanni (*Ann. Phys. Ch. N. F.*

44, 214). Die öfter beobachtete Veränderlichkeit der Angaben des Kupfervoltameters je nach der Grösse der Kathoden rührt, wie Verfasser entscheidend nachweist, von einer Auflösung des Kupfers durch die angesäuerte Kupfersulfatlösung her. Berücksichtigt man den Betrag dieser Auflösung, der durch Versuche bei ungeschlossener Kette gemessen werden kann, so findet man übereinstimmende Zahlen. Man kann aber auch die auflösende Wirkung verschwindend klein machen, indem man den Schwefelsäureüberschuss soweit als möglich verringert. Alsdann zeigen sich keine merklichen Unterschiede mehr. Das elektrochemische Aequivalent des Kupfers, bezogen auf Silber, ergiebt sich unter diesen Umständen = 0.2938, was mit dem Verhältniss der chemischen Aequivalente (0.2934) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Horstmann.

Ueber den Angriff des Glases durch Wasser und eine elektrische Methode zur Bestimmung desselben, von E. Pfeiffer (*Ann. Phys. Ch. N. F.* **44**, 239). Verfasser schlägt vor, die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers in Berührung mit Glas zur Messung der Löslichkeit des Glases zu verwerthen. (Siehe auch: Mylius und Förster, *diese Berichte* XXIV, Ref. 863). Horstmann.

Neues Isothermennetz der Kohlensäure, von E. H. Amagat (*Compt. rend.* **113**, 446). Verfasser giebt in Tabellen und Curventafeln eine Uebersicht über seine neuen Untersuchungen betr. die Volumänderungen der Kohlensäure mit Druck (bis 1000 Atm.) und Temperatur (bis 258°) ohne weitere Discussion. Horstmann.

Calorimetrische Untersuchungen über den Zustand des Siliciums und Aluminiums im Gusseisen, von F. Osmond (*Compt. rend.* **113**, 474). Die mitgetheilten Versuche beziehen sich auf die Frage, ob sich Silicium und Aluminium exothermisch oder endothermisch in Gusseisen löst. Horstmann.

Bildungswärme des Platinbromids und seiner hauptsächlichsten Verbindungen, von L. Pigeon (*Compt. rend.* **113**, 476). $PtBr_4$, durch gemässigtes Glühen der krystallisirten Bromwasserstoffverbindung erhalten, löst sich in Wasser mit + 9.9 Cal. und die Reduction des gelösten Bromids durch Cobalt entwickelt + 93.6 Cal. Die Bildungswärme der wässrigen Lösung aus Pt, Br_4 und Wasser beträgt demnach 52.3 Cal., und diejenige des wasserfreien Bromids 42.4 Cal. Die Auflösung von $PtBr_4$ in wässriger Bromwasserstofflösung ergab 18.3 Cal. und die Auflösung der Verbindung $PtBr_6H_2 + 9H_2O$: −2.9 Cal. Die Zahlen sind alle nahe gleich den für die entsprechenden Chlorverbindungen beobachteten (vergl. *diese Berichte* XXIV, 513). Horstmann.

Zur Lehre von der Verdunstung, von C. Schall und L. Kossakowsky (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 241). Fortsetzung und Schluss der *diese Berichte* XXIV, Ref. 613 erwähnten Abhandlung. Die mitgetheilten Resultate, in ausführlichen Tabellen zusammengefasst, lassen sich in entsprechender Kürze nicht auszüglich wiedergeben.

Horstmann.

Der Energieinhalt und seine Rolle in Chemie und Physik, von F. Wald (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 272). Polemische Bemerkung gegen die gleichbetitelte Abhandlung von Meyerhoffer (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 548).

Horstmann.

Ueber die Natur der colloidalen Lösungen, von C. Barus und C. A. Schneider (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 278). Die Verfasser suchen durch Experimente und theoretische Betrachtungen nachzuweisen, dass die sog. colloidalen Lösungen (des Silbers namentlich) nichts anderes sind als Suspensionen äusserst fein vertheilter Materie in Wasser.

Horstmann.

Ueber ein Theorem von J. Willard Gibbs, von P. Duhem (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 337). Das Theorem, für welches Verfasser den ausführlichen thermodynamischen Beweis giebt, bezieht sich auf das Gleichgewicht eines Gemisches zweier flüchtiger Flüssigkeiten in Berührung mit ihren Dämpfen.

Horstmann.

Die Berechnung des Siedepunktes einer beliebigen Flüssigkeit unter jeglichem Druck, von G. Hinrichs (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 341). Die Speculationen des Verfassers müssen im Original nachgesehen werden.

Horstmann.

Einige Beobachtungen auf kryoskopischem Gebiet, von A. van Bijlert (*Zeitschr. physikal. Chem.* VIII, 343). Für die Theorie des Gefrierpunktes von Lösungen ist die Frage von grosser Wichtigkeit, ob unter Umständen ein Theil der gelösten Substanz mit dem Lösungsmittel zugleich auskrystallisiren könne, weil durch dieses Mitkrystallisiren grosse Unregelmässigkeiten (zu geringe Depression oder gar Erhöhung des Gefrierpunktes) erklärt werden können (van 't Hoff, vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 373). Die experimentelle Bestätigung dieser Erklärung stösst jedoch auf Schwierigkeiten, weil es im Allgemeinen nicht möglich ist, die ausgeschiedene Krystallmasse von der anhaftenden Mutterlauge völlig zu befreien. Diese Schwierigkeit überwand Verfasser durch einen Kunstgriff. Er fügte zu der Lösung mit abnormem Gefrierpunkt (z. B. Thiophen in Benzol) eine dritte Substanz, welche in dem betr. Lösungsmittel normale Gefrierpunktserniedrigung bewirkt und welche sich zugleich quantitativ leicht bestimmen lässt. Im angeführten Beispiel eignete sich z. B. das Jod sehr gut für diesen Zweck. Da das Jod in die Krystallmasse

nur durch die anhaftende Mutterlauge gelangen kann, so genügt es, den Jodgehalt der Mutterlauge und der Krystallmasse zu bestimmen, um zu erfahren, wieviel von der Mutterlauge den Krystallen anhaftet. Dadurch erfährt man zugleich, wieviel von der zweiten gelösten Substanz (Thiophen) durch dieselbe Mutterlauge in die Krystallmasse hineingekommen ist. Ergiebt die Analyse der Krystallmasse einen grösseren Gehalt, so muss der Ueberschuss in fester Form mit den Krystallen des Lösungsmittels sich ausgeschieden haben. Natürlich ist es zweckmässig, die Krystalle möglichst vollständig von der Mutterlauge zu trennen, wenn man entscheidende Resultate erlangen will. Verfasser beschreibt in mehreren Fällen, wie sich die Versuche durchführen lassen. In dem angeführten Beispiel ergab sich zweifellos, dass Thiophen mit Benzol zusammen in erheblicher Menge auskrystallisirt, wodurch also die zu geringe Gefrierpunktsdepression erklärt wird. In einem ähnlichen Falle (*m*-Kresol in Phenol gelöst) zeigte die Methode kein Mitkrystallisiren an. Dagegen schieden sich aus β-Naphtol-Naphtalin-Lösungen und aus Antimon-Zinn-Lösungen (mit Zusatz von Silber untersucht), die beide erhöhten Schmelzpunkt zeigen, sehr beträchtliche Mengen der gelösten Substanz zugleich mit dem festen Lösungsmittel aus. Auch in diesen Fällen ist also van 't Hoff's Erklärung gerechtfertigt. Horstmann.

Ueber den dreifachen Punkt, von P. Duhem (*Zeitschr. physikal. Chem.* VIII, 367). Thermodynamische Betrachtungen, die vorwiegend physikalisches Interesse haben. Horstmann.

Ueber die Umsetzung von Oxyden und Hydroxyden schwerer Metalle mit Halogenverbindungen der Alkalien, von W. Bersch (*Zeitschr. physikal. Chem.* VIII, 383). Es ist bekannt, dass manche Oxyde bezw. Hydroxyde schwerer Metalle sich mit Halogenalkalien derart umsetzen können, dass Alkali frei wird. Die Umsetzung ist jedoch vollständig nur, wenn die Halogenverbindung des Metalles unlöslich ist. Im anderen Falle stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, bei welchem freies Alkali neben dem löslichen Halogenmetall in der Lösung sich befindet. Diese Erscheinung hat Verfasser näher quantitativ untersucht an den Oxyden des Quecksilbers, des Kadmiums und des Bleies in Wechselwirkung mit den Chloriden, Bromiden, Jodiden und Rhodaniden des Natriums und Kaliums. Die Menge des freien Alkalis zeigte sich, in Uebereinstimmung mit der Theorie, abhängig von dem Grade der elektrolytischen Dissociation des löslichen Halogenmetalls. Je stärker diese Dissociation, desto geringer die Menge des freien Alkalis. Quecksilberoxyd z. B. zersetzt viel mehr Jodkalium als Chlorkalium, während die Nitrate der Alkalien nicht angegriffen werden, weil eben Jodquecksilber mehr dissociirt ist (besser leitet) als Chlorquecksilber und weil sich

Quecksilbernitrat wie ein guter Elektrolyt verhält. — Mit steigender Temperatur steigt die Menge des freien Alkalis, wenn die Umsetzungswärme negativ ist (z. B. HgO und KCl oder KBr); sie nimmt dagegen ab, wenn die Umsetzung exothermisch ist (z. B. HgO mit KCNS). — Der Betrag der Umsetzung scheint nur von dem Halogen, nicht von dem damit verbundenen Metall abhängig; wenigstens erreicht die Umsetzung des HgO mit LiCl, $SrCl_2$, $BaCl_2$ nahe denselben Betrag wie mit KCl und NaCl. Die Herstellung des Gleichgewichts erfolgt rascher bei höheren Temperaturen und am schnellsten mit den Jodverbindungen. Horstmann.

Bemerkung, von W. Muthmann (*Zeitschr. f. physik. Chem.* VIII, 396.) Verfasser berichtigt eine gelegentliche Behauptung von Retgers betreffend die Isomorphie zwischen Schwefel, Selen und Tellur. Horstmann.

Ueber die Geschwindigkeitscoëfficienten der Basen, von St. Bugarszky (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 398). Verfasser verglich die Affinitätsgrössen der Hydroxyde von K, Na, Li, Ba, Sr und Ca durch die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat. Die erhaltenen Zahlen sind alle nahe gleich gross und entsprechen den Leitfähigkeiten. Horstmann.

Bemerkungen zu Herrn E. Wiedemann's Aufsatz: Ueber Neutralisationswärmen, von S. Arrhenius (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 419). Verfasser zeigt die Unrichtigkeit der Behauptungen gegen die Dissociationstheorie, die in dem genannten Aufsatze enthalten sind (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 615.) Horstmann.

Schmelzpunkt einiger binärer organischer Systeme, von L. Vignon (*Compt. rend.* 113, 471; siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 734). Verfasser vermischt zwei organische Verbindungen, die nach gewöhnlicher Annahme nicht chemisch aufeinander einwirken (zwei Kohlenwasserstoffe, Phenole, Amine etc.) in wechselnden Mengen, und untersucht die Aenderungen des Schmelzpunktes mit der Zusammensetzung des Gemisches. Die beobachteten Schmelzpunkte liegen meistens unter dem für die Mischung berechneten arithmetischen Mittel und die darstellende Curve zeigt an tiefster Stelle einen Umkehrpunkt. Aus dieser Erscheinung schliesst Verfasser, dass die Bestandtheile der betr. Mischung nach festem Verhältniss verbunden seien. In den anderen Fällen dagegen, wo die Curve über den arithmetischen Mittelwerthen verläuft, sollen solche moleculare Verbindungen nicht bestehen. Die neuere Theorie des Schmelzpunktes von Lösungen gelangt bekanntlich zu gerade entgegengesetzten Schlüssen. Horstmann.

Ueber Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Constitution derselben, von P. Walden (*Zeitschr.*

für physik. Chemie VIII, 433). Nach einem historischen Ueberblick über sämmtliche Arbeiten, welche sich bisher mit den Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit chemischer Verbindungen und den chemischen Eigenschaften derselben befasst haben, giebt Verfasser zunächst einige Messungen über die Leitfähigkeit saurer Natronsalze mehrbasischer, organischer Säuren. Es geht daraus hervor, dass sich die sauren Salze hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit wie selbstständige Individuen verhalten. Man kann aus der Leitfähigkeit der Neutralsalze oder der freien Säuren im Allgemeinen keinen zuverlässigen Schluss auf die der sauren Salze machen. — Alsdann werden umfangreiche Beobachtungen über Dicarbonsäuren mitgetheilt, deren Leitvermögen Verfasser zum Theil erstmals gemessen, zum Theil neu controllirt und bestätigt hat. Aus der Discussion der an interessanten Details reichen Resultate können hier nur einige Bemerkungen hervorgehoben werden. Eine Zusammenstellung von substituirten Malonsäuren ergiebt, dass alle Monoalkylderivate schwächer, alle Dialkylderivate stärker sind, als die Malonsäure selbst. Ausnahmen bilden jedoch die Aethylmethylmalonsäure, welche nahe dieselbe Constante besitzt wie die Malonsäure, und die Dimethylmalonsäure, welche die schwächste von allen untersuchten Derivaten ist. — Die Leitfähigkeit der Bernsteinsäure wird durch Alkylsubstitution immer verstärkt. Die Leitfähigkeit nimmt zu mit steigender Anzahl der Substituenten. Durch den Eintritt von drei Alkylen wird die Constante um das 8fache etwa erhöht. Die mehr positive oder negative Natur der Substituenten hat dabei keinen merklichen Einfluss. Unter den bisubstituirten Säuren haben die mit symmetrischer Anordnung grösseres Leitvermögen. Auf die weiteren Untersuchungen über Glutar- und Pimelinsäuren, und über Aminderivate der Dicarbonsäuren sei nur hingewiesen.

Horstmann.

Ueber die Löslichkeit von Mischkrystallen, speciell zweier isomorpher Körper. Die Löslichkeit der Mischkrystalle von $KClO_3$ und $TlClO_3$, von J. W. Bakhuis-Roozeboom (*Zeitschr. f. physikal. Chem.* VIII, 504 und 531). Ueber die Löslichkeit von Mischkrystallen isomorpher Substanzen herrscht bisher ziemlich grosse Unklarheit, nach des Verfassers Ansicht hauptsächlich deshalb, weil man wohl viele einzelne Beispiele untersucht hat, aber keines mit ausreichender Genauigkeit und Vollständigkeit, und weil man zweitens keinen theoretischen Leitfaden zur Hand hatte, der die verwickelten Erscheinungen zu sichten gestattet hätte. In letzterer Hinsicht bewährt sich wieder die thermodynamische Theorie der coexistirenden Phasen. Nimmt man dazu mit van't Hoff die Voraussetzung an, dass die Mischkrystalle sich in thermodynamischer Beziehung nicht wie ein rein mechanisches Gemenge verhalten, sondern dass sie eine »feste Lösung« bilden, deren Zusammensetzung (innerhalb gewisser Grenzen) conti-

nuirlich veränderlich ist, so gelangt man zunächst zu dem Schluss, dass jedem Mischungsverhältniss in den Krystallen eine bestimmte, continuirlich veränderliche, Zusammensetzung und Concentration der Lösung entsprechen muss. Eine Uebersicht über die möglichen Gleichgewichtsverhältnisse lässt sich alsdann gewinnen durch Betrachtungen, wie sie in dem analogen Falle der Verdampfung eines Gemisches zweier flüchtigen Flüssigkeiten von Konowalow (vergl. *diese Berichte* XIV, 2224, 2678) durchgeführt worden sind. Auf diesem Wege findet der Verfasser, dass die Zusammensetzung der Mischkrystalle während fortschreitender Ausscheidung aus beliebiger Lösung sich im Allgemeinen ändern muss, und zwar in der Art, dass immer leichter lösliche Systeme zur Ausscheidung kommen. Das leichtlöslichste System kann nun aber erstens einer der Bestandtheile sein; alsdann gelangt man schliesslich zur reinen Lösung dieses Bestandtheils. Zweitens kann eine bestimmte Mischung leichter löslich sein, als jeder der beiden Bestandtheile. Alsdann nähert sich die Zusammensetzung der Lösung derjenigen dieser Mischung und wird schliesslich derselben gleich, so dass bei weiterer Ausscheidung die Zusammensetzung beider Phasen ungeändert bleibt. Drittens endlich können beide Bestandtheile leichter löslich sein, als eine bestimmte Mischung, deren Löslichkeit selbst ein Minimum ist. Wenn die Lösung die Bestandtheile in eben diesem Mischungsverhältniss enthält, so geschieht die Ausscheidung wieder bei constant bleibender Zusammensetzung beider Phasen. Bei jedem anderen Verhältniss der gelösten Stoffe entfernt sich die Zusammensetzung der Lösung von der des schwerstlöslichen Systems, und so bleibt schliesslich, je nach dem ursprünglichen Mengenverhältniss, der eine oder der andere Bestandtheil allein in der Lösung zurück. Diese Sätze gelten, wenn die Mischkrystalle beide isomorphe Substanzen in jedem Verhältniss gemischt enthalten können. In Wirklichkeit scheint aber der Fall häufiger, dass die Reihe der möglichen Mischungen eine Lücke aufweist. In diesem Falle kommen in einem gewissen Intervall zwei Arten von Mischkrystallen zugleich zur Ausscheidung, und, so lange dies geschieht, muss die Zusammensetzung der Lösung constant und unabhängig von dem Mengenverhältniss der Bestandtheile in den festen Theilen des Systems sein. Dann sind aber wieder zwei Fälle möglich: Die grösste Löslichkeit kann erstens dem System zukommen, welches die beiden Arten Mischkrystalle zugleich enthält. Jede beliebige Lösung nähert sich dann während der Krystallausscheidung jener Zusammensetzung, die mit diesem System im Gleichgewicht ist und aus der sich weiterhin beide Arten von Mischkrystallen gleichzeitig ausscheiden. — Wenn andernfalls einer der Bestandtheile die grösste Löslichkeit besitzt, so bleibt die Zusammensetzung der Lösung ebenfalls constant, solange beide Arten von Mischkrystallen nebeneinander vorhanden sind; aber mit fortschreitender Krystallausscheidung muss sich die eine Art all-

mählich in die andere umwandeln, und sobald diese Umwandlung beendigt ist, ändert sich die Zusammensetzung der Lösung wieder und zwar so, dass sie schliesslich nur noch jenen löslichsten Bestandtheil allein enthält. — Das bisher vorhandene Beobachtungsmaterial ist in den seltensten Fällen vollständig genug, um zu entscheiden, welche Art des Gleichgewichts man vor sich hat. Die im Weiteren mitgetheilte Untersuchung über die Löslichkeit von Mischkrystallen von $KClO_3$ und $TlClO_3$ ist das erste Beispiel, auf welches die theoretischen Betrachtungen mit Sicherheit angewendet werden können. Die beiden Substanzen mischen sich nicht in jedem Verhältniss; Mischkrystalle mit einem Gehalt an $KClO_3$ zwischen 36.3 und 98 pCt. bestehen nicht. Wenn die Lösung einen Gehalt von 93.3 pCt. $KClO_3$ erreicht hat, scheiden sich zwei Arten von Mischkrystallen, nach den angegebenen Grenzverhältnissen zusammengesetzt, aus. Dieselben konnten vermittelst Methylenjodür-Benzol-Mischungen von einander getrennt und analysirt werden. Die Zusammensetzung der Lösung bleibt bei weiterer Ausscheidung ungeändert. Man hat es also mit dem vorletzt erwähnten Falle zu thun. — Die Resultate seiner Beobachtungen hat Verfasser noch weiteren Rechnungen unterworfen, um einer Bestätigung der Annahme van't Hoff's von der Analogie zwischen festen und flüssigen Lösungen zu erhalten. Doch gelangte er noch nicht zu einem befriedigenden Resultate. Horstmann.

Ueber Salzbildung in alkoholischer Lösung, von Ch. M. van Deventer und L. Th. Reicher (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 536). Die Verfasser geben folgende Resultate, die sie bei Fortsetzung ihrer Untersuchung erlangten (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 267), nachdem sie gewisse Schwierigkeiten beim Arbeiten mit Alkohol als calorimetrische Flüssigkeit überwunden hatten. Die angewandten alkoholischen Lösungen mussten stark verdünnt genommen werden (ca. 300 Mol. Alk.), um übereinstimmende Zahlen zu erlangen.

Na-Aethylat	$+ C_2H_4O_2$	(Alk. Lsg.)	= Na-Acetat	(Alk. Lsg.)	$+ C_2H_6O$		+ 7.3 Cal.
K-	»	$+ C_2H_4O_2$	»	= K-	»	»	+	»	+ 7.5 »
K-	»	$+ 2C_2H_4O_2$	»	= K-Biacetat	»	+	»	+ 7.8 »
Na-	»	$+ C_6H_5.CO_2H$	»	$= Na.C_6H_5.CO_2$	»	+	»	+ 6.45 »
Na-	»	+ ClH	»	= NaCl (fest)		+	»	+11.2 »
Na-	»	+ BrH	»	= NaBr (Alk. Lsg.)		+	»	+12.4 »
Na-	»	+ JH	»	= NaJ	»	+	»	+11.2 »

Horstmann.

Ueber künstliche Färbung von Krystallen, von O. Lehmann (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 543). Durch Zufall machte Verfasser die Erfahrung, dass die Bernsteinsäure besonders leicht mit kleinen Mengen fremder Substanzen zusammenkrystallisiren kann, unter erheblicher Aenderung des Krystallhabitus. Um die Erscheinung näher zu

studiren, versuchte er den Krystallen Farbstoffe beizumischen mit überraschendem Erfolg. Eine grosse Zahl von Farbstoffen färben die Krystalle der Bernsteinsäure und machen dieselben meistens zugleich dichroïtisch. Der letztere Umstand macht es zweifellos, dass der Farbstoff in die Krystallstructur eingefügt wird, obgleich von Isomorphismus keine Rede sein kann. — Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen zeigte sich, dass viele andere organische Säuren gleicher Weise gefärbte Krystalle bilden können. Horstmann.

Ueber die Aenderung der empirischen und theoretischen Isothermen von Gemengen zweier Stoffe mit der Temperatur, von Ad. Blümcke (*Zeitschr. physikal. Ch.* VIII, 554). Vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 624, XXIV, Ref. 63. Horstmann

Ueber mehrbasische Säuren, von W. Ostwald (*Ber. kgl. sächs. Ges. Wissensch. Leipzig* 1891. *Math. phys. Kl.*, 228). Wenn in eine Carbonsäure eine zweite Carboxylgruppe eintritt, so wird dadurch die Säureeigenschaft (d. h. die Ionenspaltung) verstärkt, dem negativen Charakter des CO_2H entsprechend, und zwar ist die Verstärkung um so beträchtlicher, je näher die beiden CO_2H in dem Molekül zu stehen kommen. Diese Wirkung erscheint nun aber nicht als eine gegenseitige. Die beiden Carboxylwasserstoffe werden im Allgemeinen mit sehr ungleicher Leichtigkeit als Ionen abgespalten, auch bei völlig symmetrischer Structur des Moleküls. Es machen sich hier Einflüsse geltend, die Verfasser jetzt durch consequente Weiterführung der Dissociationslehre aufzuklären sucht. Wenn an einem mehrbasischen Säuremolekül ein H als positives Ion abgespalten ist, bleibt als negatives Ion der Rest des Moleküls mit entsprechender Ladung von negativer Elektricität, die man sich an der Bindestelle des abgeschiedenen H localisirt denken muss. Soll nun ein zweites H abgespalten werden, so muss dieser Molekülrest eine zweite solche negative Ladung aufnehmen. Dieser zweite Vorgang muss aber durch die abstossende Wirkung der gleichnamigen Elektricitäten aufeinander erschwert sein, und zwar um so mehr, je näher die beiden Ladungen an dem zweiwerthigen Ion liegen. Dieser Satz erklärt alle bisher bekannten Beobachtungen über das Verhalten der mehrbasischen Säuren auf verschiedenen Stufen der Ionisation. — Verfasser bespricht ferner, wie man die Constanten der Dissociation für die verschiedenen Stufen numerisch bestimmen könne, und vergleicht endlich noch die neue Auffassung der sauren Salze mit der früher üblichen. Horstmann.

Chemische Fernwirkung, von W. Ostwald (*Ber. der Königl. sächs. Ges. der Wissensch., Leipzig* 1891, *Math. nat. Kl.*, 239). Verfasser bespricht einige Versuche, die, zum Theil schon lange bekannt, durch ihre Deutung im Sinne der Ionendissociationslehre erhöhtes In-

teresse gewinnen. Man denke sich einen Bügel aus (amalgamirtem) Zink und Platin in eine Lösung von Kaliumsulfat eingesenkt, so, dass die Flüssigkeit zwischen den beiden Metallen durch eine poröse Scheidewand getheilt ist. Das Zink wird alsdann nicht angegriffen, da es amalgamirt ist, auch dann nicht, wenn man die umgebende Flüssigkeit ansäuert; sobald man aber einige Tropfen Schwefelsäure in die Nähe des Platins bringt, beginnt das Zink sich aufzulösen, während Wasserstoff am Platin entweicht. Es findet also gewissermaassen eine chemische Fernwirkung der Säure auf das Zink statt. Mit Hülfe des Galvanometers überzeugt man sich leicht, dass dieselbe durch die Leitfähigkeit des Metallbügels für die Elektricität vermittelt wird. Nach der Ionentheorie ist nun der Vorgang folgendermaassen aufzufassen: Die Atome des metallischen Zinks haben ein gewisses Bestreben als positive Ionen in die Lösung überzugehen (»Lösungstension« nach Nernst). Das Metall muss sich dabei mit einer Menge negativer Elektricität beladen, welche der positiven Ladung der ausgetretenen Zinkionen entspricht. Es bildet sich also eine Potentialdifferenz zwischen Lösung und Metall aus, welche die positiven Ionen aus der Flüssigkeit an das Metall herandrängen und schliesslich den weiteren Austritt neuer Zinkionen verhindern wird. Dieser Gleichgewichtszustand würde sehr bald erreicht sein, da die Ladungen der Ionen ungeheuer gross sind. Die Auflösung des Zinks könnte aber fortdauern, wenn andere positive Ionen aus der Lösung sich ausscheiden und ihre elektrische Ladung an das Metall abgeben könnten. Kupferionen z. B. können auf diese Art durch Zinkionen direct verdrängt werden. Zur Abscheidung der Kaliumionen der Sulfatlösung jedoch genügen die vorhandenen Potentialdifferenzen nicht, da die Kaliumatome ihre elektrische Ladung sehr fest gebunden halten. Auch die Wasserstoffionen einer zugesetzten Säure vermögen an das Zink ihre positiven Ladungen nicht zu übertragen. Es beruht ja eben der betrachtete Vorgang auf der starken Tendenz des metallischen Zinks, positive Elektricität an austretende Ionen abzugeben. Bei anderen Metallen aber, und speciell bei dem Platin, ist diese Tendenz viel geringer. An dem Platin können sich daher die H-Ionen ihrer elektrischen Ladung entledigen und als H_2 frei werden. In derselben Weise wie Platin wirken die Verunreinigungen des metallischen Zinks durch Kohle etc., welche dasselbe in Säuren löslich machen. Aber auch andere Einflüsse, welche die Auflösung von Metallen ermöglichen, wo diese durch directe Verdrängung anderer Ionen nicht möglich ist, gestatten nach denselben Principien eine Erklärung, welche durch »Fernwirkung« bei geeigneter Versuchsanordnung anschaulich gemacht werden kann. Die Oxydationsmittel wirken nach des Verfassers Anschauung durch Vernichtung freier, positiver Ionen, die sie in Nichtelektrolyte überführen, oder durch den gleichwerthigen Vorgang der Erzeugung negativer Ionen, wodurch die Ab-

gabe positiver Ladungen an das aufzulösende Metall ermöglicht wird. Ein einfaches Beispiel für die erste Art der Wirkung bietet z. B. die langsame Auflösung des Kupfers in Schwefelsäure unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft. Die Wasserstoffionen verbinden sich mit diesem Sauerstoff zu dem Nichtelektrolyten Wasser und machen so die Bildung einer entsprechenden Anzahl von Cu-Ionen möglich. — Bei der Auflösung des Goldes in Chlorwasser spalten sich die Chlormoleküle in negativ geladene Chlorionen und ermöglichen dadurch den Uebertritt einer entsprechenden Anzahl positiv geladener Goldionen in die Lösung. Bringt man Gold in Kochsalzlösung und verbindet dasselbe metallisch mit Platin, welches in einer mit Chlor gesättigten Kochsalzlösung steht, so findet jetzt die Auflösung des Goldes durch »Fernwirkung« statt, sobald die beiden Flüssigkeiten in leitende Verbindung gesetzt werden. — Mit ausserordentlicher Leichtigkeit und Sicherheit können auf Grundlage der Theorie der freien Ionen alle die Verhältnisse beurtheilt werden, welche mit der Bildung elektrischer Ströme durch chemische Vorgänge zusammenhängen. Und diese Thatsache spricht, wie Verfasser zum Schlusse bemerkt, mehr zu Gunsten der Theorie, als alle polemischen Erörterungen.

Horstmann.

Ueber die Existenz der sauren und basischen Salze einbasischer Säuren in sehr verdünnten Lösungen, von D. Berthelot (*Compt. rend.* **113**, 641). Wenn man die verdünnte Lösung eines Neutralsalzes mit einem Ueberschuss der (löslichen) Base oder Säure versetzt, so ändert sich das elektrische Leitvermögen proportional mit der Menge des Zusatzes, ausgenommen für die ersten Antheile: Bei graphischer Darstellung würde die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung der Lösung durch zwei gerade, nicht parallele Linien angedeutet werden, die in der Nähe des Punktes, welcher dem Neutralsalz entspricht, durch ein gekrümmtes Curvenstück verbunden sind. Die mitgetheilten Versuche sind mit Chlorbaryum, Barytwasser und Chlorwasserstoff angestellt. In der beschriebenen Erscheinung sieht Verfasser den Beweis, dass in den verdünnten Lösungen noch saure und basische Salze sich bilden.

Horstmann.

Ueber die Emissionsspektra des Neodym- und Praseodymoxydes und über neodymhaltige Leuchtsteine, von Ludwig Haitinger (*Monatsh. f. Chem.* **12**, 362—367). Siehe die Zeichnungen im Original.

Gabriel.

Ueber Bromostannate, von Letteur (*Compt. rend.* **113**, 540 bis 542). Die folgenden Doppelsalze werden durch Vermischen concentrirter Lösungen der betreffenden beiden Componenten und Verdunsten der Lösung erhalten, bilden gelbe Krystalle und werden durch viel

Wasser unter Abscheidung von Zinnsäure zerlegt. $SnBr_4(NH_4Br)_2$, $SnBr_4\,2NaBr + 6H_2O$, $SnBr_4\,2LiBr + 6H_2O$, $SnBr_4 . MgBr_2 + 10H_2O$.

Gabriel.

Neue krystallisirte Eisenoxychloride, von G. Rousseau (*Compt. rend.* **113**, 542—544). Im Anschluss an seine frühere Untersuchung (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 428) hat Verfasser eine 85—90-procentige Eisenchloridlösung bis auf 225—280° erhitzt und rothbraune Blättchen von $2Fe_2O_3 . Fe_2Cl_6$ erhalten, während zwischen 300—340° braunschwarze Blätter von $3Fe_2O_3 . Fe_2Cl_6$ auftraten.

Gabriel.

Ueber die Lösung des Chlorwismuths in gesättigten Kochsalzlösungen und über basisch-salicylsaures Wismuth, von H. Causse (*Compt. rend.* **113**, 547—549). Aehnlich der Salzsäure und dem Salmiak (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 592) vermag Kochsalz die in wässeriger Lösung erfolgende Dissociation der Wismuthsalze hintanzuhalten. — Wenn man eine concentrirte, kochsalzhaltige Wismuthnitratlösung mit einer kochsalzhaltigen, basischen Natriumsalicylatlösung vermischt, so fällt in mikroskopischen Prismen $C_7H_5(BiO)O_3 + H_2O$.

Gabriel.

Ueber directe Vereinigung von Metallen mit Chlor und Brom, von Henri Gautier und Georges Charpy (*Compt. rend.* **113**, 597—600). Während Kalium bei gewöhnlicher Temperatur sich unter Explosion und Entzündung mit Brom verbindet, reagirt Natrium nach Merz und Weith selbst bei 150° nicht auf Brom. Verfasser haben analoge Versuche mit einigen Metallen (Dräthen) und trockenem Brom und Chlor im Dunkeln angestellt und folgende Gewichtsverminderungen der Metalle (in Procenten) beobachtet:

	Brom löst			Chlor löst
	bei 15° (8 Tage)	bei 15° (4 Mon.)	bei 100° (8 Tage)	bei 15° (4 Mon.)
Mg	0	0	0.19	0
Zn	0.289	0.487	0.63	0
Fe	0.210	0.440	23.27	0.740
Cu	0.371	1.740	6.62	3.241
Ag	0.003	0.540	»	0.673.

Aluminium dagegen entzündet sich mit Brom und mit Chlor. Anders liegen die Verhältnisse bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser: mit Bromwasser geben Magnesium und Aluminium Wasserstoff und Metalloxybromid und werden Zink, Eisen und Kupfer ohne Gasentwicklung gelöst.

Gabriel.

Chemische Theorie des Schiesspulvers [2. Abhandlung], von H. Debus (*Lieb. Ann.* **265**, 257). Der Verfasser legt in dieser Arbeit die Betrachtungen vor, welche ihn zu der in seiner früheren Arbeit (*Lieb. Ann.* **213**, 15 und *diese Berichte* XV, 1338a, 2234*b*)

aufgestellten Gleichung zur Berechnung der relativen Energie des Schiesspulvers (Schwarzpulvers) geführt haben. Er zeigt, inwieweit seine Berechnungen sich mit den vorliegenden experimentellen Resultaten decken, erörtert die Beziehungen der Zusammensetzung des Schiesspulvers zu der grössten Gas- resp. Wärmeentwickelung bei der Explosion und erklärt eingehender die Eigenschaften verschiedener Pulversorten auf Grund solcher Betrachtungen. Auf die Einzelheiten der sehr umfangreichen theoretischen Arbeit kann hier nicht eingegangen werden. Will.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und gesättigter Kohlensäurelösung auf metallisches Magnesium, von G. Giorgis (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1891. I. Sem. 461—464; *Gazz. chim.* XXI, 1, 510—513). Reines Magnesium wird in sehr geringer Menge von neutralem Wasserstoffsuperoxyd oxydirt; das entstehende Oxyd ist in reinem Wasser unlöslich, und die von Weltzien (Gmelin-Kraut II, 430) beobachteten Erscheinungen waren wahrscheinlich Unreinigkeiten zuzuschreiben, welche in den angewandten Substanzen enthalten waren. Wasser sowohl wie Wasserstoffsuperoxyd, welche mit Kohlensäure gesättigt sind, verwandeln Magnesium in sein neutrales Carbonat, welches als $MgCO_3$, 3 aq auskrystallisirt. Die wässrige Lösung von Kohlensäureanhydrid wirkte wie eine wahre Säure, indem sich Magnesium in ihr unter Wasserstoffentwickelung auflöst; man hat so ein leichtes und bequemes Mittel, neutrales Magnesiumcarbonat zu erhalten. Foerster.

Einfluss der Borsäure auf das elektrische Leitvermögen der wässrigen Lösungen organischer Säuren, von G. Magnanini (*Gazz. chim.* XXI, 2, 215—228). Ebenso wie durch Borsäurezusatz das elektrische Leitvermögen von wässrigen Weinsäurelösungen stark erhöht wird (*diese Berichte* XXIII, Ref. 543), so ist es auch bei anderen Oxysäuren der Fall. Die Vermehrung der Leitfähigkeit nimmt bei gesteigertem Borsäurezusatz zu; für dieselbe Menge hinzugefügter Borsäure nimmt aber diese Zunahme bei gesteigerter Verdünnung ab, um schliesslich gleich Null zu werden, indem die durch das Wasser bewirkte hydrolytische Spaltung der ursprünglich entstandenen Borsäure-Oxysäureverbindung sich bemerkbar macht. Bei den einzelnen Säuren sind die durch Borsäurezusatz bewirkten Veränderungen des Leitungsvermögens sehr beträchtlich, wie bei der Mandelsäure, bei anderen, z. B. der Glykolsäure, sind sie verhältnissmässig gering. Es wurden genauer ausser diesen Säuren noch die Salicylsäure, Glycerinsäure und Milchsäure untersucht und die erhaltenen Resultate durch umfangreiche Zahlentabellen erläutert. Eine Vermehrung der Leitfähigkeit wurde festgestellt für die Oxybuttersäure, Protocatechusäure, Aepfelsäure und Citronensäure. Borsäurezusatz bewirkt ferner eine

Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei wässrigen Lösungen von Phenolen. Dieselbe ist meist unerheblich; so bei Resorcin und Hydrochinon; ähnlich verhalten sich Phenol, *o*- und *p*-Kresol, Guajakol und Phloroglucin, während Brenzkatechin und Pyrogallol eine Ausnahme machen, indem bei diesen die Zunahme der Leitfähigkeit sehr beträchtlich ist. Das bezeichnete Verhalten der Oxysäuren ist ein so allgemeines, dass man es für eine charakteristische Eigenschaft dieser Körperklasse ansprechen darf, zumal die Vermehrung der Leitfähigkeit der Oxysäuren eine viel beträchtlichere ist, als sie nach früheren Untersuchungen (*diese Berichte* XXIII, Ref. 542) bei mehrwerthigen Alkoholen hervorgerufen wird, wenn ihre wässrigen Lösungen mit Borsäure versetzt werden. Besonders unterscheiden sich aber in der genannten Beziehung die Oxysäuren von den Säuren, welche kein Hydroxyl enthalten. Das genauere Studium des Verhaltens von Essigsäure, Benzoësäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Krotonsäure, wie einzelne Versuche mit Brenzweinsäure, Dehydracetsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Valeriansäure, Monochloressigsäure, Lävulinsäure, Camphersäure haben gezeigt, dass die Leitfähigkeit dieser Säuren durch Borsäurezusatz nicht geändert wird. Foerster.

Ueber den zweiten Lehrsatz der Thermodynamik und seine Anwendung auf die chemischen Erscheinungen, von H. Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 837—840). Es wird nachzuweisen gesucht, dass Carnots Lehrsatz in der Form, welche ihm vom Entdecker gegeben worden ist, für das Studium der Gesetze von Gleichgewicht und Bewegung des Systemes einer chemischen Verbindung sich förderlicher erweise, als die beiden Lehrsätze von Clausius.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin und das Isochinin, von Ed. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 12, 327—337). Aehnlich dem Cinchonin vermag Chinin nach Königs und Comstock (*diese Berichte* XX, 2519) sich mit 3 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoff zu vereinigen, indem 2 Moleküle der Säure an den Stickstoff treten, während das dritte sich an 2 doppelt gebundene Kohlenstoffatome anlagert. Verfasser haben analoge Versuche mit Jod-

wasserstoff ausgeführt und ihre Voraussicht bestätigt gefunden, dass der an zwei Kohlenstoffatome gebundene Jodwasserstoff leichter als Chlor- und Bromwasserstoff durch alkoholisches Kali eliminirt werden kann.

Hydrojodchininjodhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 3HJ$, entsteht aus Chinin durch Erwärmen mit der Säure vom specifischen Gewichte 1.7—1.8, bildet hellgelbe Prismen, beginnt bei 215° sich zu zersetzen, schmilzt bei 230° unter Aufbrausen und giebt beim Verreiben mit verdünntem Ammon Hydrojodchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$, welches beim Eingiessen seiner benzolischen Lösung in Petroläther in feinen Nädelchen ausfällt; letztere beginnen bei 95° zu erweichen, zersetzen sich später und liefern das Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ + H_2PtCl_6 + 2H_2O$.

Hydrojodapochininjodhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 3HJ$, wird aus dem vorigen Jodhydrat durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 100° erhalten, bildet gelbe, undeutliche Krystalle, beginnt bei 120° sich zu verfärben, schmilzt bei 237° unter Zerfall, löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, giebt mit Ammon Hydrojodapochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ$ (alkohollösliche Kryställchen; Platinsalz: $C_{19}H_{22}N_2O_2HJ, H_2PtCl_6, H_2O$), und wird durch Kochen in alkoholischer Lösung mit Kali verwandelt in Isoapochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, vom Schmp. 176° (Platinsalz: $C_{19}H_{22}N_2O_2, H_2PtCl_6, H_2O$).

Wird Hydrojodchinin mit alkoholischem Kali gekocht, so entsteht (im Gegensatz zu dem Verhalten des Hydrochlorchinins) kein Chinin, sondern eine mit letzterem isomere Base, das Isochinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$; dasselbe ist schwer löslich in trockenem Aether, zerfliesslich in Weingeist, schmilzt bei 186°, zeigt $[\alpha]_D = -186° 75'$, in alkoholischer Lösung (welche 0.9644 g in 100 ccm enthält), liefert ein Hydrat mit $2H_2O$ (Nadeln) und die Salze $\bar{B}_2H_2SO_4 + 10H_2O$, $\bar{B}HCl + 2H_2O$, $\bar{B}\,2HCl$, $\bar{B}H_2PtCl_6$, $\bar{B}AgNO_3$. (Vgl. das folgende Referat.)

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chinaalkaloïde, von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 12, 431—434). Veranlasst durch die im vorhergehenden Referat wiedergegebene Untersuchung theilt Verfasser ähnliche Beobachtungen in der Kürze mit. Chinin, Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin vereinigen sich pro 1 Molekül mit 3 Molekülen Jodwasserstoff. Chinin und Chinidin spalten unter Umständen noch Methyl ab und geben Verbindungen $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 3HJ$. Die aus Chinin und Cinchonidin entstandenen Körper $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 3HJ$ und $C_{19}H_{22}N_2O . 3HJ$ geben mit Alkali in der Kälte oder bei gelinder Wärme die Basen $C_{20}H_{25}N_2O_2 . J$ resp. $C_{19}H_{23}N_2OJ$, während die aus Chinidin und Cinchonin erhältlichen Körper $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 3HJ$ und $C_{18}H_{22}N_2O . 3HJ$ an überschüssiges Alkali nur ein Molekül HJ verlieren. Ganz analog verhalten sich die aus Chinin und Chinidin

hervorgehenden, in Kalilauge löslichen Verbindungen $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$, die aus ersterem 2, aus letzterem wieder blos 1 HJ abspaltet. — Auch das Chinin nimmt, wenn auch schwieriger als das Chinidin, noch ein zweites HJ additionell auf, wenn es mit starker Jodwasserstoffsäure (d = 1.96) erwärmt wird. Die unter Methylaustritt jetzt entstandene Substanz $C_{19}H_{22}N_2O_2 . (HJ)_3$ liefert mit Alkali ein Gemisch der Basen $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2$ und $C_{19}H_{23}N_2O_2J_2$. — $C_{19}H_{24}N_2OJ_2$ aus Cinchonin giebt mit Silbernitrat fast lediglich, mit Natriumalkoholat überwiegend wieder Cinchonin; aus der Chinidinverbindung $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ wird dagegen bei analoger Behandlung nicht die ursprüngliche Base, sondern eine ihr isomere Base erhalten. Die isomere Chininverbindung verhält sich im Ganzen ähnlich, regenerirt aber doch immer auch etwas Chinin. Aus der in Kalilauge löslichen Chininverbindung wird nicht Cupreïn, sondern ein Isomeres desselben gewonnen. Aus den verschiedenen Hydrojodverbindungen lassen sich durch Zinkstaub jodfreie Basen bereiten. Gabriel.

Ueber die trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren, von J. Kachler (*Monatsh. f. Chem.* 12, 338—349). Wie bei der Destillation des Silberacetates nach Chenerix (1809), sowie nach Liebig und Redtenbacher (*Lieb. Ann.* 38, 113) u. A. freie Essigsäure auftritt, so entstehen, nach der vorliegenden Untersuchung, ganz allgemein die freien, flüchtigen Säuren aus den entsprechenden Silbersalzen und zwar annähernd gemäss der Gleichung:

$$2n(C_nH_{2n-1}O_2Ag) = (2n-1)C_nH_{2n}O_2 + (n-1)C + CO_2 + 2n\,Ag.$$

Qualitativ ist die Entstehung der freien Säure nachgewiesen worden bei den Silbersalzen von Essig-, *i*-Valerian-, *n*-Capron-, Oenanthyl-, Palmitin-, Milch-, Oxyisobutter-, Phenylessig- und Benzoësäure. Bei den 4 erstgenannten ist der Zerfall auch quantitativ verfolgt worden. Ameisensaures Silber zerfällt durch Erhitzen mit Wasser durchaus im Sinne obiger Gleichung in $HCO_2H + CO_2 + 2Ag$. Silberacetat zerfällt, mit Wasser auf 240° erhitzt, ähnlich wie bei der trockenen Destillation. Gabriel.

Zur Kenntniss der β-Trimethyläthylidenmilchsäure, von C. Glücksmann (*Monatsh. f. Chem.* 12, 356—361). Um β-Trimethyläthylidenmilchsäure, $(CH_3)_3C . CH(OH) . CO_2H$, welche bei der Reduction der Trimethylbrenztraubensäure entsteht (*diese Berichte* XXIII, Ref. 22), zu gewinnen, braucht man die langwierige Abscheidung der letzteren nicht vorzunehmen; man verfährt vielmehr, wie folgt: Pinakolin wird in Natronlauge suspendirt, mit Chamäleon oxydirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft, dann der Rückstand in Wasser gelöst, mit Natriumamalgam reducirt, die Flüssigkeit angesäuert und mit Aether wiederholt ausgezogen. Die Auszüge werden durch Abblasen mit Dampf von Essigsäure und

Trimethylessigsäure befreit, wobei die Trimethylmilchsäure zurückbleibt. Wenn man die Säure mit 3—4 Th. 90procentiger Schwefelsäure bei einer 50^0 nicht übersteigenden Temperatur erwärmt, so zerfällt sie in $CO + CO_2 + (CH_3)_3.COH$ (Trimethylacetaldehyd); letzterer lässt sich mit Dampf abtreiben, siedet bei $92—94^0$ (in einer Kohlensäureatmosphäre), reducirt Silberlösung und färbt Fuchsinschwefligsäurelösung. Wenn man den Aldehyd mit Kaliumbichromatschwefelsäure behandelt, so scheint die Oxydation weiter zu gehen als bis zur Bildung der entsprechenden Säure: es tritt Essigsäure und etwas Kohlensäure auf.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcindiäthyläther und Triäthylresorcin, von Alfred Kraus (*Monatsh. für Chem.* **12**, 368—378). 1. Resorcindiäthyläther liefert, wenn man ihn in 10 Th. Eisessig löst, die Lösung mit Chlorwasserstoff sättigt und tropfenweise die doppelte Menge des berechneten Alkalinitrits hinzufügt, eine dunkelgrüne Fällung, welche einen alkalilöslichen und einen alkaliunlöslichen Bestandtheil enthält: ersterer ist Aronheims (*diese Berichte* XII, 30) Nitrosoresorcinmonoäthyläther (aus Alkohol in mattgelben Blättchen, welche sich gegen 150^0 zersetzen), letzterer ist Nitrosoresorcindiäthyläther vom Schmp. $122—123^0$ (blassrosafarbene Krystalle). Die Benzoylverbindung des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers $C_6H_3(NO)(OC_2H_5)(OC_7H_5O)$ krystallisirt aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp. 155^0. 2. Aus dem Gemenge von Triäthylresorcinen, welches nach Herzig und Zeisel (*diese Berichte* XXIII, Ref. 650) beim Aethyliren des Resorcins entsteht, und nach diesen Forschern Aethylresorcindiäthyläther und Diäthylresorcinmonoäthyläther enthalten soll, konnte ersterer in der That abgeschieden werden, und zwar in Form von Nitrosoäthylresorcinmonoäthyläther, $C_6H_2(NO)(C_2H_5)(OH)(OC_2H_5)$, welches aus Benzol in gelben Prismen anschiesst, bei ca. 150^0 sich zersetzt, ein Benzoylderivat, $C_6H_2(NO)(C_2H_5)(OC_7H_5O)(OC_2H_5)$, vom Schmp. $141—142^0$ liefert und durch Zinn und Salzsäure zu einem Chlorhydrat, $C_6H_2(NH_2)(C_2H_5)(OH)(OC_2H_5)$, HCl (weisse Blättchen) reducirt wird.

Gabriel.

Ueber das Bergapten, von C. Pomeranz (*Monatsh. für Chem.* 12, 379—392). Bergapten (Bergamottcampher) hat nicht die ihm von Franke (Diss. Erlangen 1880) zugeschriebene Formel $C_{17}H_{16}O_5$, sondern $C_{12}H_8O_4$, schmilzt bei 188^0, wobei es auch schon sublimirt, wird von Salzsäure und von Phenylhydrazin nicht verändert, enthält 1 Methoxyl, wird durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl in Methylbergaptensäure, $C_{11}H_8O_2{<}^{OCH_3}_{CO_2H}$ (aus verdünntem Alkohol in rhombischen Täfelchen vom Schmp. 138^0), und

deren Methylester, $C_{11}H_8O_2(OCH_3)(CO_2CH_3)$ (Prismen vom Schmp. 52°), verwandelt, durch Aethyljodid auf analogem Wege in Aethylbergaptensäure, $C_{11}H_8O_2(OC_2H_5)CO_2H$ (Prismen vom Schmp. 142°), übergeführt und stellt demnach das innere Anhydrid, $C_{11}H_8O_2<\begin{smallmatrix}O\\CO\end{smallmatrix}$, einer Oxysäure (Bergaptensäure), $C_{11}H_8O_2(OH)CO_2H$, dar, welche in der alkalischen Lösung des Bergaptens enthalten ist, aber durch Zusatz von Säuren daraus abgeschieden, sofort unter Wasserabgabe in Bergapten zurückgeht. Bei der Kalischmelze wird Bergapten in Phloroglucin verwandelt und durch Brom in Brombergaptendibromid, $C_{12}H_7O_4Br_3$, (chloroformlösliche Prismen) übergeführt. Methylbergaptensäure lässt sich mit Natriumamalgam zu Methylhydrobergaptensäure, $C_{13}H_{14}O_5$, (aus verdünntem Alkohol in Nädelchen vom Schmp. 122°) reduciren. — Die Verfasser betrachten hiernach Bergapten als ein Derivat gleichzeitig des Cumarins und des Cumarons, nämlich als $<\begin{smallmatrix}C_2H_2\\O\end{smallmatrix}>C_6H(OCH_3)<\begin{smallmatrix}C_2H_2\\O.CO\end{smallmatrix}>$.

Gabriel.

Ueber äthylirten Salicylaldehyd, von Moriz Löw (*Monatsh. für Chem.* 12, 393—401). Im Hinblick auf die Beobachtungen von Herzig und Zeisel (*diese Berichte* XXI) über den Bindungswechsel von Phenolen könnte man vermuthen, dass Perkin's Aethylsalicylaldehyd nicht die Constitution $C_6H_4(OC_2H_5)COH$, sondern vielleicht $<\begin{smallmatrix}CH:CH.CO\\CH:CH.C(C_2H_5).COH\end{smallmatrix}$ besitzt. Vorliegende Untersuchung bestätigt aber die erste Formel. Der reine, durch Aethylirung des Salicylaldehyds mit Kali und Jodäthyl erhältliche Aethylsalicylaldehyd (54 pCt. Ausbeute) siedet zwischen 143—147° bei 25 mm Druck, schmilzt bei 20—22° und liefert mit Hydroxylamin *o*-Aethoxylbenzaldoxim, $C_2H_5O.C_6H_4.CH.NOH$, (aus Petroläther in Prismen vom Schmp. 57—59°), welches ein Chlorhydrat vom Schmp. 123—125° bildet und durch Natriumamalgam in alkoholischer, mit Essigsäure angesäuerter Lösung zu *o*-Aethoxylbenzylamin reducirt wird, dessen Platinsalz bei 182° schmilzt. Das Phenylhydrazon des Aldehyds zersetzt sich an der Luft. *o*-Aethoxybenzonitril, $C_2H_5O.C_6H_4.CN$, aus dem Aldoxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bereitet, siedet bei 260.7° (corr.) und giebt durch Erhitzen mit alkoholischem Kali *o*-Aethoxybenzoësäure (ein dickes, gelbliches Oel), und deren Amid (aus heissem Wasser in flachen Nadeln vom Schmp. 132—133°).

Gabriel.

Ueber die Constitution des sogenannten Allylcyanids, von Friedrich Lippmann (*Monatsh. f. Chem.* 12, 402—409). Das aus Jodallyl $CH_2:CH.CH_2J$ und Cyankalium erhältliche Allylcyanid

ist nach Kekulé und Rinne $CH_3 . CH : CH . CN$, nach Pinner dagegen $CH_2 : CH . CH_2 . CN$ zu formuliren. Verfasser erbringen einen Nachweis für die erstgenannte Formel: sie haben an das Nitril ein Molekül Brom addirt und das Product mit rauchender Salzsäure in der Kälte stehen gelassen, wobei die α-β-Dibrombuttersäure $CH_3 . CHBr . CHBr . CO_2H$ vom Schmp. 87—90° (neben dem Amid derselben vom Schmp. 147—148°) entstand. (Vergl. auch das folgende Referat).

Gabriel.

Ueber das Crotonaldoxim, von Titus Schindler (*Monatsh. f. Chem.* 12, 410—418). Wenn man in eine Lösung von je 1.5 Mol. Soda und Hydroxylaminchlorhydrat 1 Mol. Crotonaldehyd (zuletzt unter Kühlung) eintröpfelt, dann das Product mit Aether auszieht und die Extracte nach Abdestilliren von $^9/_{10}$ des Aethers an der Luft stehen lässt, so bleibt ein Oel (A), aus welchem sich derbe Prismen von Crotonaldoxim, $CH_3 . CH : CH . CH : NOH$, abscheiden; letztere schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 119—120° und gehen durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade in Crotonsäurenitril $CH_3 . CH : CH . CN$ (60 pCt. Ausbeute) über, welches bei 117.4—118.4° siedet, die Dichte 0.8468 (0.8259) bei 0° (25°) zeigt, demnach anscheinend identisch ist mit sog. Allylcyanid und wie dieses durch Brom u. s. w. (vergl. das vorangehende Referat) in α-β-Dibrombuttersäure übergeführt werden kann: das sogenannte Allylcyanid hat also die Constitution $CH_3 . CH : CH . CN$. — Durch Reduction des Oxims in alkoholischer, mit Essigsäure angesäuerter Lösung mittelst Natriumamalgams wurde neben Ammoniak eine wasserlösliche, zwischen 81—85° siedende Base, offenbar Crotylamin $C_4H_7NH_2$ erhalten: ihr Platinsalz $(C_4H_7NH_2)_2 H_2PtCl_6$ bildet gelbe, sechsseitige Blättchen und schmilzt bei 193° unter Zerfall, ihr Chlorhydrat vereinigt sich mit 1 Mol. Brom. — Das oben erwähnte Oel (A) scheint ein Isomeres des Crotonaldoxims zu sein.

Gabriel.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf einige Amidosäuren, von Adolf Kwisda (*Monatsh. f. Chem.* 12, 419—430). Verfasser hat gefunden, dass sämmtliche von ihm untersuchten Amidosäuren beim Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1.96) auf genügend hohe Temperatur (meist 200°) und bei hinreichender Einwirkungsdauer (bis zu 70 Stunden) ihre Amidgruppe gegen Wasserstoff austauschen; auf diese Weise wurde Glycocoll in Essigsäure, α- und β-Alanin in Propionsäure, Leucin in n-Capronsäure, Asparaginsäure in Propionsäure (und Kohlensäure), Glutaminsäure, $CO_2H(CH_2)_2CH(NH_2)CO_2H$, in Propionsäure (und Kohlensäure) und schliesslich die *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzoësäure in Benzoësäure verwandelt. Bezüglich der letztgenannten 3 Säuren sei erwähnt, dass nur die *m*-Verbindung glatt und leicht in Benzoësäure übergeht,

während bei den beiden anderen noch Nebenreactionen (Bildung von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen) beobachtet wurden.
Gabriel.

Ueber den Benzoësäureester des Glycosamins, von G. Pum (*Monatsh. f. Chem.* **12**, 435—440). Durch Benzoylirung nach der Schotten-Baumann'schen Methode (mit Benzoylchlorid und Natronlauge) erhielt Verfasser aus Glycosaminchlorhydrat Pentabenzoylglucosamin, $C_6H_8(C_7H_5O)_5NO_5$ (d. i. Kueny's angebliches Tetrabenzoylproduct, *Z. f. physiol. Chem.* **14**, 4), in schneeweissen Nadeln vom Schmp. 203° (zuweilen 215°), welche sich in 200 Th. kaltem, leichter in kochendem Alkohol lösen. — Zur directen Benzoylbestimmung wurde die Substanz mit 10 Th. concentrirter Salzsäure, welche mit Benzoësäure abgesättigt war, im Rohr bei 100° zerlegt, die abgeschiedene Benzoësäure nach 1—2tägigem Stehen abfiltrirt, mit der benzoësäurehaltigen Salzsäure, dann mit wässriger Benzoësäurelösung gewaschen und schliesslich mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn titrirt. — Das Verfahren ist an Glycerintribenzoat und Dextrosepentabenzoat erprobt worden.
Gabriel.

Zur Kenntniss der Ueberwallungsharze, von Max Bamberger (*Monatsh. f. Chem.* **12**, 441—463). Verfasser hat das Ueberwallungsharz der Schwarzföhre (*Pinus Laricio* Poir.), welches anderen Coniferenharzen gegenüber einen Methoxylgehalt (und zwar einen auffallend hohen) aufweist (*diese Berichte* XXIII, Ref. 389 f.), genauer untersucht. Das genannte Harz schmilzt bei ca. 100°, hat die Säurezahl 116.6, die Jodzahl 51.9, die Methylzahl 54.1 (54.8), giebt eine sehr intensive Phloroglucinreaction und liefert, wenn man sie mit Wasser (event. nach vorangehender Auflösung in Alkohol und Wiederabblasen desselben mit Wasserdampf) auskocht, etwa 4 pCt. Kaffeesäure $C_6H_3(OH)_2(CH:CH.CO_2H)$ und etwa 1 pCt. Ferulasäure $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH:CH.CO_2H)$, ferner geringe Mengen Vanillin. Bei der Kalischmelze wird aus dem ausgekochten Harze Brenzcatechin und Protocatechusäure gewonnen.

Das Ueberwallungsharz der Fichte schmilzt bei ca. 100°, hat die Säurezahl 127.7 (125), die Jodzahl 61.2, die Methylzahl 34.9 (33) und giebt, wenn man es analog dem vorangehend beschriebenen Harze behandelt, *p*-Cumarsäure (ca. 2 pCt.) und etwas Vanillin. Das ausgekochte Harz zeigte die Säurezahl 99 und die Methylzahl 34.8, und gab bei der Kalischmelze ein Gemisch von Protocatechusäure und *p*-Oxybenzoësäure.
Gabriel.

Zur Kenntniss der Opiansäure, von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. f. Chem.* **12**, 474—478). Opiansäure condensirt sich unter dem Einflusse verdünnter Natronlauge mit Aceton gemäss den Gleichungen:

$$2\,C_{10}H_{10}O_5 + C_3H_6O = C_{23}H_{22}O_9 + 2\,H_2O$$

und $$C_{10}H_{10}O_5 + C_3H_6O = C_{13}H_{14}O_5 + H_2O;$$

ferner mit Acetophenon nach dem Schema:

$$C_{10}H_{10}O_5 + C_8H_8O = C_{18}H_{16}O_5 + H_2O.$$

Die Substanz $C_{23}H_{22}O_3$ krystallisirt aus Alkohol in weissen Nädelchen vom Schmp. 151° und ist schwerer in Alkohol löslich als der Körper $C_{13}H_{14}O_5$, welcher in Nadeln vom Schmp. 117° anschiesst. Die Verbindung $C_{18}H_{16}O_5$ schiesst aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 127—128° an. Alle diese Körper lösen sich nicht in kalter, sondern erst in kochender Alkali- oder Alkalicarbonatlösung auf, sind also keine Carbonsäuren: demnach hat bei diesen Reactionen nicht lediglich die Formylgruppe der Säure mit dem Methyl des Ketons unter Wasseraustritt reagirt und folglich auch in diesen Fällen die Opiansäure nicht als Aldehydsäure reagirt (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 819).

Gabriel.

Ueber die in den Blumenblättern von Gentiana verna enthaltenen Substanzen, von Guido Goldschmiedt und R. Jahoda (*Monatsh. für Chem.* **12**, 479—485). In dem alkoholischen Auszuge der getrockneten Blumenblätter von Gentiana verna wurden als wasserlösliche Bestandtheile ein rothvioletter Farbstoff und ein syrupöses Gemisch, anscheinend von Glucose und Fructose, aufgefunden, während der wasserunlösliche Antheil nach wiederholtem Lösen in Alkohol ein amorphes, körniges, weisses Pulver, Gentiol, ergab, welches zwischen 215—219° schmilzt, die Formel $(C_{10}H_{16}O)_3$ besitzt, und ein amorphes Acetylproduct, $C_{30}H_{45}(C_2H_3O)_3O_3$ (Schmp. 175—180°), liefert. Neben dem Gentiol wurden geringe Mengen einer Substanz, $C_{38}H_{64}O_3$, in Krystallblättchen vom Schmp. 115—117° und eines um 240° schmelzenden, gelblichen Pulvers gewonnen.

Gabriel.

Ueber Derivate der Metahemipinsäure, von Otto Rossin (*Monatsh. f. Chem.* **12**, 486—500). Die genannte Säure, $C_6H_2(CH_3O)_2(CO_2H)_2$ (=1:2:4:5) (Goldschmiedt, *diese Berichte* XXI, Ref. 787), liefert einen sauren Aethylester vom Schmp. 127° und einen neutralen Aethylester, welcher bei 160 mm Druck unzersetzt übergeht. Die Säure wird 1. durch concentrirte Salpetersäure in Dinitroveratrol, $C_8H_8O_6O_2$, (citronengelbe Nadeln vom Schmp. 131—132° aus verdünntem Weingeist; identisch (?) mit Merck's Dinitroveratrol) verwandelt, und 2. durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (oder Salzsäure) in die erwartete Dioxyphtalsäure, das ist Normetahemipinsäure, ($OH:OH:CO_2H:CO_2H$ = 1:2:4:5), übergeführt. Letztere krystallisirt mit 1 H_2O, welches bei 100° nicht unter gewöhnlichem Drucke, sondern bei 100° erst im Vacuum langsam entweicht. Die Säure bildet rhombische Prismen, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, liefert gegen 180° eine Spur eines gelblichen Subli-

mates, welches sich bei weiterem Erhitzen vermehrt und sich röthet; sie schmilzt bei 247.5°, das ist der Schmelzpunkt ihres Anhydrids, $C_8H_4O_5$, in welches sie durch Erhitzen auf 150° übergeht. Aus dem Anhydrid und Alkohol entsteht der saure Ester $C_{10}H_{10}O_6$ der Normetahemipinsäure in Nadeln, welche, jenachdem man rasch oder langsam erhitzt, bei 182° resp. 175° schmelzen; der neutrale Ester, $C_{12}H_{14}O_6$, bildet Nadeln vom Schmp. 152°. Beide Ester und die zugehörige Säure geben mit Eisenchlorid die smaragdgrüne Färbung, welche für alle den Protocatechusäurerest enthaltenden Körper (*diese Berichte* XIII, 2381) charakteristisch ist. Gabriel.

Ueber einige Derivate des *p*-Phenylbenzophenons, von Gustav Koller (*Monatsh. f. Chem.* 12, 501—511). *p*-Phenylbenzophenon, $C_6H_5 . C_6H_4 . CO . C_6H_5$, durch Oxydation aus *p*-Benzyldiphenyl entstehend (Goldschmiedt, *diese Berichte* XIV, 2242), liefert ein Oxim, $C_6H_5 . C_6H_4 . C(NOH) . C_6H_5$, vom Schmp. 193—194°, welches durch Erhitzen mit einem salzsäuregesättigten Gemisch von Essigsäure und -anhydrid sich umlagert in das isomere Säureanilid vom Schmp. 224°; letzteres wird durch Salzsäure bei 160° in Anilin und *p*-Phenylbenzoësäure (Schmp. 218—219°) gespalten. Der Benzoyläther des Oxims, $C_{26}H_{19}NO_2$, krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 193°. Das Phenylhydrazon des Ketons, $C_{25}H_{20}N_2$, schiesst aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 144° an. Das Oxim wird durch Natriumamalgam reducirt zur Aminbase, $C_6H_5 . C_6H_4 . CH(NH_2)C_6H_5$, welche in Blättchen vom Schmp. 77° anschiesst und krystallisirte Salze, z. B. Acetat (Schmp. 161°), Chlorhydrat (Schmp. 252°), Nitrat (211°) und Chloroplatinat (Schmp. 191°; enthält 4 aq.), ergiebt. Gabriel.

Ueber die Darstellung der Homologen des Chinins, von Ed. Lippmann (*Monatsh. f. Chem.* 12, 512—514). Claus und Mallmann (*diese Berichte* XIV, 79) haben die Jodalkylverbindungen des Chinins mit Kalilauge oder Barytwasser behandelt und auf diese Weise Methylchinin gewonnen. Verfasser erhielt bei Wiederholung dieser Versuche nur geringe Ausbeuten, weil ein grosser Theil des Jodids unverändert blieb. Da nun Methylchininiumhydroxyd labiler erscheint, als das entsprechende Jodid, so schien eine Umlagerung des ersteren erfolgreicher. Verfasser verwandelte deshalb das Jodid durch Silberoxyd zunächst in das Ammoniumhydroxyd und erhitzte letzteres mit Natronlauge unter Druck auf 140°: hierbei entstand unter Austritt von Wasser Methylchinin. Gabriel.

Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phenole, von Alphonse Seyewetz (*Compt. rend.* 113, 264—267). Nach weiteren Beobachtungen (Baeyer und Kochendoerfer, *diese Berichte* XXII, 2189, E. Fischer, *ebend.* 2735, Böttinger, *Lieb. Ann.* 256, 341) ver-

einigen sich gewisse Phenole mit Phenylhydrazin theils zu Additionsproducten, theils unter Wasseraustritt. Verfasser hat das Verhalten der ein-, zwei- und dreiatomigen Phenole genauer untersucht und folgendes gefunden: Phenol, die Kresole und Naphtole vereinigen sich nicht mit Phenylhydrazin. Anders die zweiatomigen Phenole: einige derselben, z. B. Orcin, reagiren sofort. Um derartige Verbindungen zu bereiten, wird eine concentrirte wässerige Lösung des betreffenden Phenols mit einer wässerigen, schwach essigsauren Lösung des Phenylhydrazins versetzt und die abfiltrirte Substanz aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Auf diesem Wege werden dargestellt 1) aus Resorcin die von Baeyer und Kochendoerfer beschriebene Substanz; 2) aus Hydrochinon: $C_6H_4(OH)_2(C_6H_8N_2)_2$ in perlmutterglänzenden Tafeln vom Schmp. 70—71°; 3) aus Orcin: $CH_3 . C_6H_2(OH)_2 2C_6H_8N_2$ in Blättchen vom Schmp. 61—62°. Brenzcatechin geht keine Verbindung ein. — Die dreiatomigen Phenole reagiren schwieriger als die zweiatomigen: Pyrogallol liefert keine Verbindung, wohl aber Phloroglucin (vgl. Baeyer und Kochendoerfer). Gabriel.

Einwirkung der Salpetersäure auf *o*-Dimethylanisidin, von P. van Romburgh (*Compt. rend.* **113**, 505—508). Das von Grimaux und Lefèvre (*diese Berichte* XXIV, Ref. 442) aus *o*-Dimethylanisidin, $(OCH_3)C_6H_4N(CH_3)_2$, erhaltene angebliche Trinitroproduct vom Schmp. 135° ist nicht $(OCH_3)(NO_2)_2C_6H_2 . N(CH_3)(CH_2NO_2)$, sondern ein Dinitronitrosamin des *o*-Monomethylanisidins, $(OCH_3)(NO_2) . C_6H_2 . N(CH_3)(NO)$; es liefert nämlich, mit Phenol gekocht, unter Austritt der Nitrosogruppe Dinitro-*o*-methylanisidin, $(OCH_3)(NO_2)_2C_6H_2 . NHCH_3$, vom Schmp. 168°, und kann auch erhalten werden, wenn man letzteres, in Salpetersäure (d = 1.34) gelöst, mit Salpetrigsäure behandelt. Gabriel.

Ueber einen charakteristischen Unterschied zwischen den an Kohlenstoff und den an Stickstoff gebundenen Radicalen, von C. Matignon (*Compt. rend.* **113**, 550—551). Tritt ein Alkoholradical in eine Verbindung ein und zwar an ein Stickstoffatom, so erhöht sich die Verbrennungswärme beträchtlicher, als wenn sich das Radical an ein Kohlenstoffatom lagert (vergl. auch L. Stohmann und Langbein, *Journ. f. prakt. Chem.* **386**, 1891, s. a. *diese Berichte* XXIV, Ref. 881); im letzteren Falle beträgt der Zuwachs nie mehr als 157 cal., für den ersteren Fall wurden z. B. 165.7 resp. 163 cal. beobachtet. Die vom Verfasser mitgetheilten Verbrennungswärmen (bei constantem Drucke) sind: Caffeïn (Dimethyltheobromin) 1016.1, Theobromin 845.9; Aethylharnstoff 472.2, Harnstoff 151.5; Cholestrophan (Dimethylparabansäure) 538.6, Parabansäure 212.6; Pyruvil (Methylallantoïn) 566.9, Allantoïn 413.8 cal. Gabriel.

Wirkung der Benzoësäure auf Terpentinöl, von G. Bouchardat und J. Lafont (*Compt. rend.* **113**, 551—553). Wird Benzoësäure mit

französischem Terpentinöl (1 Th.) 50 Stunden lang auf 150° erhalten, so gewinnt man Camphen (1/10 Th.; $\alpha_D = -3° 30'$; Sdp. 157°) und Terpilen (1/3 Th.; $\alpha_D = -3°$ bis $-4° 3'$; Sdp. 175—180°). Ferner wird der nicht vor 220° übergehende Antheil (1/2 Th.) durch Destillation in Benzoësäure und Camphene gespalten; man kann ihn aber bei 190—195° unter einem Drucke von 3 cm destilliren. Im Rückstande verbleiben Polyterpilene, hauptsächlich Colophen. Das bei 190° in vacuo destillirende Product besteht aus einem untrennbaren, öligen Gemische der Benzoëester des Camphenols und des Isocamphenols. Durch Verseifen dieser Ester, wiederholtes Fractioniren der Verseifungsproducte und Ausfrierenlassen u. s. w. wurden erhalten; 1. Links-Camphenol, $C_{10}H_{18}O$, Schmp. 193°, Sdp. 212°, $[\alpha]_D = -32° 10'$ bis $32° 20'$ und 2. Isocamphenol, Schmp. 47°, Sdp. 198—199°, $[\alpha]_D = +10° 40'$. Gabriel.

Ueber die Bildung quaternärer Ammoniumjodide aus concentrirter wässriger Trimethylaminlösung und verschiedenen primären Alkyljodiden resp. einem secundären Alkyljodide, von H. und A. Malbot (*Compt. rend.* **113**, 554—556). Mit Trimethylamin vereinigt sich *n*-Propyljodid schneller als primäres *i*-Amyljodid und viel schneller als primäres *i*-Butyljodid, ferner *i*-Propyljodid schneller als primäres *i*-Butyljodid, am heftigsten aber wirkt Allyljodid. In allen diesen Fällen verbinden sich die beiden Componenten völlig zu quaternären Ammoniumjodiden schon in der Kälte und ebenso, aber schneller, in der Wärme. Gabriel.

Untersuchungen über Brombutylene, von E. Reboul (*Compt. rend.* **113**, 589—592). Von den 4 benannten Brombutylenen ist nur Butlerow's Isocrotylbromid $(CH_3)_2C:CHBr$ (Sdp. 91°) hinsichtlich seiner Structur sicher aufgeklärt. Verfasser hat aus Aethyläthylenbromid $C_2H_5 . CHBr . CH_2Br$ (Sdp. 166°) und alkoholischem Kali das Brombutylen $CH_3 . CH_2 . CBr : CH_2$ bereitet, welches bei 88° [759 mm] siedet, die Dichte 1.282 bei 21° besitzt, durch alkoholisches Kali bei 100° in Aethylacetylen $C_2H_5C \vdots CH$ (Sdp. 14—14.5° bei 761 mm) übergeht, sich mit Brom zu dem Tribrombutan $CH_3 . CH_2 . CBr_2 . CH_2Br$ vom Sdp. 112—115° [4 cm Druck] und von der Dichte 2.136 bei 17° vereinigt und durch concentrirte Bromwasserstoffsäure langsam in der Kälte, schnell bei 100° in ein Gemisch von $C_2H_5 . CHBr . CH_2Br$ (Sdp. 166°) und wahrscheinlich $C_2H_5 . CBr_2 . CH_3$ (in der Fraction 154—166° enthalten) übergeht. Gabriel.

Studien über Cocablätter und ihre Alkaloïde, von O. Hesse (*Pharmac. Journ.* No. 1093 und 1094). Diese Studien geben eine ausführliche Monographie der aus den Cocablättern gewonnenen Verbindungen nach Arbeiten des Verfassers und Anderer,

letztere theilweise ergänzend. Für das in *diesen Berichten* XXII, 665a beschriebene Cocrylecgonin, $C_{18}H_{19}NO_4$, wird nun die Zusammensetzung $C_{27}H_{29}NO_6$ und die Bezeichnung Ecgonylcocaïnsäure gegeben. Dieselbe ist in Wasser löslich mit saurer Reaction. Das Kupfersalz hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{27}NO_6Cu + 3H_2O$. Beim Erwärmen mit Kalkmilch oder concentrirter Salzsäure zersetzt sich die Säure in Ecgonin und Cocaïnsäure, doch tritt bereits beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung Cocaïnsäure auf. Für die Zersetzung des Cocamins durch Salzsäure werden nun folgende Gleichungen aufgestellt:

$$\text{I.}\quad C_{38}H_{46}N_2O_8 + 3H_2O = C_{27}H_{29}NO_6 + \underset{\text{Ecgonin}}{C_9H_{15}NO_3} + \underset{\text{Methylalkohol.}}{2\,CH_4O}$$

$$\text{II.}\quad C_{27}H_{29}NO_6 + H_2O = C_{18}H_{16}O_4 + C_9H_{15}NO_3.$$

Aus dem Gemenge der Cocabasen wurde durch Destillation mittels Wasserdämpfen ein Hygrin als gelbliches Oel erhalten, dessen stark verdünnte Lösungen in Salzsäure oder Essigsäure eine tief blaue Fluorescenz zeigten. Als Formel der Basis wurde $C_9H_{15}N$ festgestellt. Nach gleichem Verfahren wurde aus einer grösseren Menge Trujillo-Coca ein dunkelbraunes, stark alkalisch reagirendes Oel von brennendem Geschmack gewonnen, dessen Platinsalz die Zusammensetzung $2(C_{11}H_{17}NO).PtCl_6H_2$ besitzt. Verfasser betrachtet das Hygrin nicht als Bestandtheil der Cocablätter.

In einer weiteren Veröffentlichung (a. a. O. No. 1102) entgegnet der Verfasser auf Angriffe Liebermann's. Schertel.

Ueber die Gegenwart von Mannan im secale cornutum, von A. Voswinkel (*Pharm. Centralh.* N. F. XII, 1891, No. 38, pg. 531). In gleicher Weise wie die Fruchtkörper des Eierpilzes hat Voswinkel entöltes gepulvertes Mutterkorn behandelt, dabei aber kein Holzgummi, sondern einen Körper erhalten, welcher bei der Hydrolyse Mannose liefert und welcher identisch ist mit Dragendorff's Sclerotinsäure, resp. Scleromucin. Der Verfasser giebt der Substanz, gemäss einem Vorschlag von E. Schulze, den Namen Mannan. Ferner finden sich in der Arbeit Bemerkungen über Bereitung des Mutterkornextracts und einige pflanzenphysiologische Hypothesen. Will.

Untersuchungen über die Sulfinverbindungen und eine Vergleichung von ihnen mit organischen Ammoniumverbindungen, von R. Nasini und T. Costa (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1891, I. Sem., 623—631; *Gazz. chim.* XXI, 1, 554—565). Bei Besprechung der früheren Versuche des einen der Verfasser (*diese Berichte* XXIV, Ref. 298) über das Brechungsvermögen der Sulfinverbindungen bemerkt Ostwald, dass die beobachteten Thatsachen durch die elektrolytische Dissociationstheorie ihre Erklärung finden können. Diesen

Weg der Erklärung ihrer Versuche, welche noch auf Trimethylsulfinjodid und Triäthylsulfinbromid ausgedehnt wurden, haben auch die Verfasser betreten. Sie haben nach dieser Richtung hin zuerst die durch die Sulfinverbindungen hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigungen untersucht. Für wässerige Lösungen hat sich dabei herausgestellt, dass das Brechungsvermögen einer Sulfinverbindung um so höher ist, in je geringerem Grade dieselbe dissociirt ist. Ein anderes Verhalten zeigen die Lösungen mehrerer jener Verbindungen in Essigsäure, ein Verhalten, welches nur durch die Annahme erklärt werden kann, dass Triäthylsulfinjodid und -bromid in Gestalt complexer Moleküle in essigsaurer Lösung vorhanden sind. Für alkoholische Lösungen ergab sich, soweit angesichts der Schwerlöslichkeit und leichten Zersetzbarkeit vieler Sulfinverbindungen die Beckmann'sche Siedepunktsmethode Anwendung finden kann, fast genau das theoretische Moleculargewicht. Zum Vergleich mit den Sulfinverbindungen wurden die sonst denselben so ähnlichen organischen Ammoniumverbindungen unter ähnlichen Gesichtspunkten wie jene untersucht. Die von Teträthylammoniumjodid in wässeriger Lösung bewirkte moleculare Gefrierpunktserniedrigung liegt der von Triäthylsulfinjodid hervorgerufenen ziemlich nahe. Das Brechungsvermögen des ersteren ist für die n-Formel etwas grösser als sich durch Summirung der entsprechenden Werthe von $(C_2H_5)_3N$ und C_2H_5J ergiebt; bei Anwendung der n^2-Formel verschwindet dieser Unterschied. In alkoholischer Lösung ergab sich nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode für Teträthylammoniumjodid das theoretische Moleculargewicht.

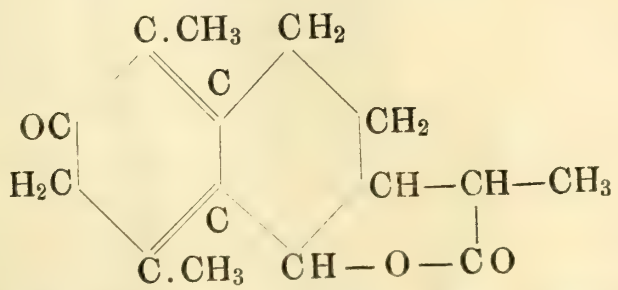
Foerster.

Ueber eine neue Reihe von Platinverbindungen, welche sich von den Pyrazolen ableiten, von L. Balbiano (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1891, II. Sem., 26—34). Die Platindoppelsalze der Pyrazolbasen zersetzen sich beim Erhitzen in derselben Weise, wie es bereits vom Platinsalz des Pyrazols selbst berichtet ist (*diese Berichte* XXIII, 1103). Bei 100° verlieren die Salze ihre 2 Mol. Krystallwasser und bei etwas höherer Temperatur (160—180°, bisweilen erst bei 200°) werden 4 Mol. Salzsäure abgespalten, indem sich Körper vom Typus $(C_3H_3N_2)_2PtCl_2$ bilden. Dieselben stellen gelbe, krystallinische Pulver vor, welche in heissem Wasser und Alkohol schwer, in kaltem Wasser nicht löslich sind und aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt werden können. Die genannte Reaction scheint für die Pyrazole so allgemein zu sein, wie die Anderson'sche Reaction es für die Pyridinbasen ist. Sie wurde ausser am Pyrazol am 1-Phenylpyrazol, 1-*o*-Tolylpyrazol, 1-*p*-Tolylpyrazol, 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazol und 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol beobachtet. Zu bemerken ist, dass das Platinsalz der letzteren, von Knorr (*diese Berichte* XX, 1104) dargestellten Base, nicht,

wie dieser angiebt, 4, sondern nur 2 Mol. Krystallwasser enthält. Versuche, Platinverbindungen wie diejenigen, welche in der Pyridinreihe existiren, wie $PtCl_4(C_5H_5N)_2$, auch bei den Pyrazolen zu erhalten, dadurch, dass die freien Pyrazole andauernd mit Natriumchlorid gekocht wurden, führten auch nur zu den eben beschriebenen Verbindungen. Dieselben entstehen aber nach dieser Methode nicht, wenn in den Pyrazolen das vierte Wasserstoff besetzt ist; alsdann bilden sich unter Platinabscheidung harzige Substanzen. Ueber die Structur der besprochenen Verbindungen lässt sich bisher nichts Sicheres sagen, da das Platin sowohl am Kohlenstoff wie am Stickstoff eingreifen kann. Foerster.

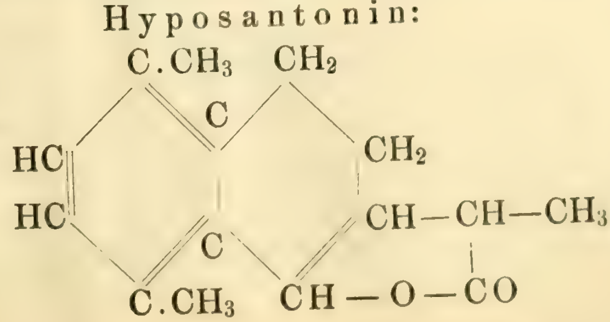
Ueber einige Derivate des Santonins, von P. Gucci und G. Grassi-Cristaldi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1891, II. Sem., 35—40). Wird Santoninoxim (vergl. *diese Berichte* XXII, Ref. 731, 732) in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Schwefelsäure reducirt, so erhält man das sehr unbeständige Santoninamin. (Das Phenylhydrazon des Santonins eignet sich zu dieser Reaction weniger.) Das Sulfat schmilzt bei 145—146° und ist in Wasser reichlich löslich, $[\alpha]_D = -103^0 67'$; das Chlorhydrat schmilzt bei 199° und ist ausserordentlich löslich, $[\alpha]_D = -136^0 83'$. Bei gewöhnlicher Temperatur geht Santoninamin mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in Hyposantonin über, indem das offenbar zuerst entstandene Oxysantonin 1 Mol. Wasser abspaltet. Durch Erwärmen der wässerigen Lösung von Santoninamin erhält man ebenfalls Hyposantonin. Dasselbe ist ein Lacton; aus seiner Lösung in Barytwasser erhält man das Baryumsalz der Hyposantoninsäure, welche daraus durch stark verdünnte Essigsäure oder Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Dieselbe löst sich leicht in Alkohol, weniger in Benzol und Chloroform, $[\alpha]_D = -4^0 62'$; durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird Hyposantonin zurückgebildet. Erwärmt man die Säure jedoch für sich oder in Wasser auf 100° oder lässt sie in Berührung mit alkalischen Flüssigkeiten, so erhält man Isohyposantonin. Die diesem entsprechende Isohyposantoninsäure krystallisirt aus Spiritus in grossen Krystallen; die Säure ist wenig stabil und bildet schon unter Wasser Isohyposantonin, $[\alpha]_D = +71^0 56'$. Durch Einwirkung von Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure gehen Hyposantonin bezw. Isohyposantonin in Dihydrosantoninsäure bezw. Dihydroisosantoninsäure über. Erstere ist in Wasser unlöslich, in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und schmilzt bei 120—121°, $[\alpha]_D = +62^0 07'$; die letztere ist etwas weniger löslich, optisch inactiv und schmilzt bei 96 bis 97°; durch andauernde Einwirkung der Säuren wird der erstere Körper in den letzteren umgewandelt. Da beide Substanzen kein Brom addiren, sondern durch Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung substituirt werden, so liegt in ihnen eine Olefinverbindung nicht vor. Da sie

Säuren sind und in ihrer Zusammensetzung dem Hypo- und Isohyposantonin isomer sind, enthalten sie die Gruppe $-CH<{CH_3 \atop CO_2H}$, und es ist in ihnen der Tetrahydronaphtalinkern des Hyposantonins in einen Dihydronaphtalinkern übergegangen, ähnlich wie Tetrahydro-β-naphtol unter dem Einfluss der Salzsäure in Dihydronaphtalin übergeht (vergl. Bamberger und Lodter, *diese Berichte* XXIII, 210). Durch Jod in essigsaurer Lösung kann man jeder der beiden Säuren 2 Wasserstoffatome entziehen und gelangt so zur Santin- bezw. Isosantinsäure. Die Santinsäure ist optisch activ, $[\alpha]_D = +64^0 37'$, schmilzt bei 132.5^0 ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in den gebräuchlichen anderen Lösungsmitteln. Die Isosantinsäure ist optisch inactiv, die Activität der isomeren Verbindung kann nur auf der Unsymmetrie eines in der Seitenkette befindlichen Kohlenstoffatoms beruhen. Werden Santin- und Isosantinsäure mit Baryt destillirt, so entsteht Aethyldimethylnaphtalin. Dasselbe bildet sich neben überwiegendem Aethyldimethyldihydronaphtalin, wenn Dihydrosantinsäure und -isosantinsäure mit Baryt destillirt werden. Das Gemisch beider Kohlenwasserstoffe giebt beim Behandeln mit Jod Aethyldimethylnaphtalin, ein fluorescirendes Oel vom Sdp. 298—302^0. Oxydirt man Dihydrosantinsäure, Hypo- oder Isohyposantonin mit Permanganat, so erhält man *p*-Dimethylphtalsäure, deren sehr flüchtiges Anhydrid in warmem, absolutem Alkohol und in Aether leicht löslich ist; Schmp. 143.5^0. Die freie Säure entsteht, wenn man das Anhydrid in verdünntem Alkohol löst; sie schmilzt bei 96^0; mit Baryt destillirt geht sie quantitativ in *p*-Dimethylbenzol über; hieraus ergiebt sich, dass das Santonin ein Derivat des Hexahydrodimethylnaphtalins ist, in welchen die beiden Methylgruppen die Parastellung einnehmen. Betreffs der Constitution des Santonins scheint dem Verfasser die Formel

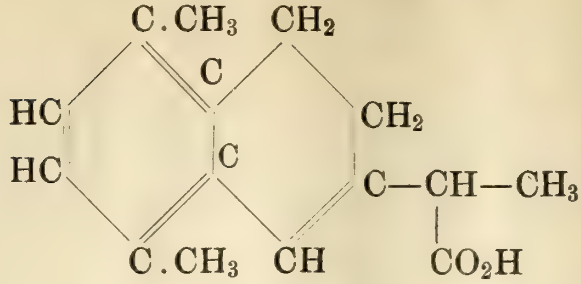


seinen Umwandlungen am besten zu entsprechen. Dann kommen den schon oben genannten Derivaten folgende Formeln zu:

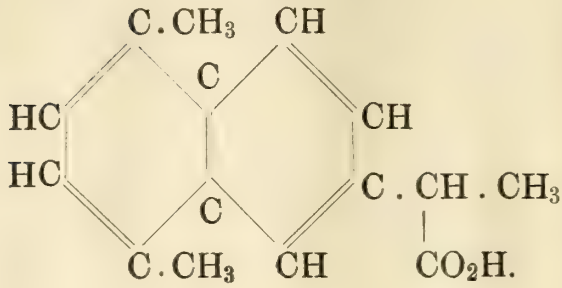
Hyposantonin:



Dihydrosantinsäure:



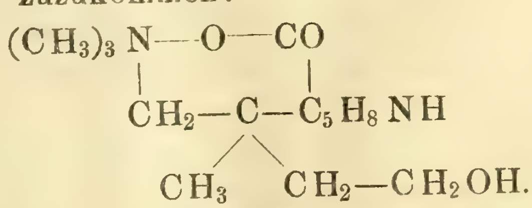
Santinsäure:



Foerster.

Ueber das Chrysanthemin, von F. Marino-Zuco (*Gazz. chim.* XXI, 1, 516—554). Von Salzen des bereits beschriebenen Chrysanthemins (*diese Berichte* XXIV, Ref. 201, 400) ist neben dem Goldsalz das Platinsalz charakteristisch, welches in Wasser sehr [illegible] ist, in vacuo über Schwefelsäure aus Wasser in schönen [illegible] krystallisirt und auch durch Alkohol aus seiner stark concentrirten wässrigen Lösung gefällt werden kann. Die meisten anderen Salze der Base sind ebenfalls sehr leicht löslich. Chrysanthemin giebt beim Methyliren ein Dimethylchrysanthemin, dessen Platinsalz in Wasser schwer löslich ist; das Chlorhydrat dieser Base krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die freie Base ist ein schwer krystallisirbarer Syrup. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung, unter bestimmten Bedingungen auch mit Permanganat, am besten aber mit Natriumhypobromit, geht Chrysanthemin, $C_{14}H_{28}N_2O_3$, in Oxychrysanthemin, $C_{14}H_{26}N_2O_4$, über, welches in Gestalt seines Wismuthkaliumjodiddoppelsalzes abgeschieden wird. Der Körper hat sowohl saure wie basische Eigenschaften und bildet eine sehr zerfliessliche Krystallmasse. Von seinen Salzen ist das Dichlorhydrat sehr löslich; das Monochlorhydrat ist jedoch in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt in glänzenden Nädelchen. Das Goldsalz krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, hexagonalen Blättchen. Während Alkalien das Chrysanthemin, wie bereits früher angegeben, in Wasserstoff, Kohlensäure, Trimethylamin, γ-Oxybuttersäure und Hexahydropyridincarbonsäure spalten, greifen Säuren, selbst in hoher Temperatur, das Alkaloïd gar nicht an. Auf Oxychrysanthemin wirken Alkalien ähnlich wie auf Chrysanthemin ein, nur entsteht statt γ-Oxybuttersäure in diesem Falle Bernsteinsäure. Wird Chrysanthemin mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser erhitzt, so wird das letztere sehr

energisch festgehalten, und über 150° giebt sich unter Entwickelung von Trimethylamin und von Kohlensäure eine Reaction zu erkennen, welche bis 200° sich noch steigert. Stellt man jetzt im Reactionsgefäss ein Vacuum her, so kann man bei 200—230° das gesammte Reactionsproduct als dickes Oel überdestilliren. In demselben sind neben Hexahydropyridincarbonsäure Amylglycol und Dioxyamylpiperidin enthalten. Die Isolirung und Reindarstellung dieser beiden Körper ist schwierig; das Amylglycol wird in Gestalt seiner Benzoylverbindung abgeschieden, welche weisse, sehr lösliche Krystalle bildet, bei 40° schmilzt und sehr leicht, schon beim Eindampfen mit absolutem Alkohol, Benzoësäure abspaltet. Das Dioxyamylpiperidin wird in Form seines Goldsalzes von demjenigen der Hexahydropyridincarbonsäure getrennt, indem man die Lösung des Gemenges beider Goldsalze eindampft und die sich ausscheidenden Krystalle so lange beseitigt, als noch die Blättchen des Hexahydropyridincarbonsäurechloroaurats erscheinen. Aus allen Umsetzungen[1]) des Chrysanthemins ergiebt sich, dass in ihm ein Piperidinkern und ausserdem eine aliphatische Gruppe von 5 Kohlenstoffatomen, sowie Trimethylamin enthalten sein müssen. Da letzteres offenbar mit der Piperidincarbonsäure verbunden anzunehmen ist, so dürfte daraus die Betaïnnatur des Chrysanthemins erhellen. Dasselbe unterscheidet sich allerdings von den Betaïnen der nicht hydrirten Pyridine durch seine Beständigkeit und steht dadurch den Betaïnen der Fettreihe nahe. Dem Chrysanthemin scheint als die seinem Verhalten am besten entsprechende Formel somit die folgende zuzukommen:



Das Oxychrysanthemin enthält dann statt $-CH_2OH$ die $-CO_2H$-Gruppe. Dass die Amylgruppe eine Isoamylgruppe ist, geht aus der Entstehung von γ-Oxybuttersäure bezw. Bernsteinsäure bei der Spaltung mit Alkali hervor; bei derselben findet, wie aus der Wasserstoffentwickelung hervorgeht, eine Oxydation statt; es wird vermuthlich ursprünglich Oxypropenyldicarbonsäure $CH_2OH . CH_2 . CH(CO_2H)_2$ bezw. Aethenyltricarbonsäure $CO_2H . CH_2 . CH . (CO_2H)_2$ aus Chrysanthemin bezw. Oxychrysanthemin abgespalten, welche ihrerseits Kohlensäure verlieren und in γ-Oxybuttersäure bezw. in Bernsteinsäure übergehen. Bei der Spaltung des Chrysanthemins durch Wasser

[1]) Diese Berichte XXIV, Ref. 401, ist als Product der Destillation von Chrysanthemin mit Natronkalk durch einen Druckfehler fälschlich Bromäthylamin statt Trimethylamin angegeben.

entsteht primäre Dioxyamylhexahydropyridincarbonsäure, welche einmal in Dioxyamylpiperidin und Kohlensäure, das andere Mal in Amylglycol und Hexahydropyridincarbonsäure zerfällt. Durch weiteres Studium des vorerwähnten Amylglycols wie der Hexahydropyridincarbonsäure soll die Constitution des Chrysanthemins endgültig festgestellt werden. Foerster.

Ueber einige Homologe des Acridins, von A. Volpi (*Gazz. chim.* XXI, 2, 228—237). Nach der Methode von Bernthsen wurden einige homologe Acridine dargestellt. Aethylacridin bildet glänzende Krystalle, welche einen Stich in's Gelbliche besitzen, bei 116° schmelzen und ausser in Wasser in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich sind. Seine Lösungen zeigen blaue, die Lösungen seiner Salze grüne Fluorescenz. Das Platinsalz krystallisirt aus Wasser und zersetzt sich bei 215°; das Goldsalz schmilzt bei 170°. Das Chlorhydrat wird aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt und bildet gelbe Krystalle; dieselben sind monoklin, a : b = 1.5199 : 1, $\beta = 83^0 07'$; das Sulfat ist hellgelb und schmilzt bei 210°. Propylacridin krystallisirt aus Alkohol monoklin, a : b : c = 2.01554 : 1 : 1.99816, $\beta = 61^0 07'$, und schmilzt bei 72—75°. Das Chlorhydrat bildet gelbe Krystalle, welche sich, ohne zu schmelzen, zersetzen. Das saure Sulfat wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Es bildet gelbgrüne Krystalle, welche bei 249° schmelzen, nachdem sie sich zuvor braun gefärbt haben. Pentadecylacridin bildet, aus Alkohol krystallisirt, wenn es vollkommen rein ist, weisse Blättchen vom Schmp. 65° und ist ausser in Wasser in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. Seine Lösungen fluoresciren blau, die alkoholischen Lösungen seiner Salze werden durch Wasser zersetzt und zeigen grüne Fluorescenz. Das Platinsalz wird mit alkoholischem Platinchlorid gefällt und schmilzt bei 185°. Das Chlorhydrat schmilzt bei 79° und ist in Aether unlöslich; das letztere gilt auch von dem sauren Sulfat, welches in Büscheln von gelbrothen Nadeln vom Schmp. 150—151° krystallisirt und auch in Benzol löslich ist. Auch mit Stearinsäure lässt sich Diphenylamin zu einem Acridinderivat condensiren; es ist somit die Bernthsen'sche Reaction von weiter Anwendbarkeit. Foerster.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf Pikrotoxidhydrat [Vorläufige Mittheilung], von A. Oglialoro und O. Forte (*Gazz. chim.* XXI, 2, 213—215). Werden 25 g Pikrotoxidhydrat, $C_{15}H_{18}O_7$, (vergl. Paternò und Oglialoro, *diese Berichte* X, 83, 1100; *diese Berichte* XII, 685) mit 25 g rothem Phosphor und 125 g Jodwasserstoffsäure (Sdp. 126°) erwärmt, so erfolgt anfangs heftige Reaction, welche bald nachlässt. Man kocht noch 10 Stunden am Rückflusskühler und scheidet dann harzige Massen von der wässrigen Flüssigkeit ab; aus der letzteren krystallisirt beim Er-

kalten eine weisse Substanz vom Schmp. 134°, welche aus Spiritus in glänzenden Nädelchen anschiesst. Dieselbe hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_4$ und besitzt die Eigenschaften einer Säure. Das Silbersalz dieser Pikrotoxinsäure ist ein weisses krystallinisches, am Lichte wenig veränderliches Pulver. Foerster.

Physiologische Chemie.

Die quantitative Bestimmung der Harnsäure im menschlichen Urin, von W. Camerer (*Zeitschr. für Biol.* **27**, 153—171). Bei Bestimmung der Harnsäure aus dem Stickstoffgehalte des Silberniederschlages (*diese Berichte* XXIV, Ref. 93) müssen 11 pCt. des Stickstoffes auf Rechnung von Xanthinkörpern etc. gesetzt werden. Dieser Werth schwankt nur innerhalb enger Grenzen, das Anwachsen desselben auf 15.7—26.3 pCt. scheint für Harn von Fieberkranken charakteristisch zu sein. Das Verhältniss von Harnstoff zu Harnsäure ist

im Harn Erwachsener bei gemischter Kost 100 : 2.8 (mit geringen Schwankungen);
im Harn von Säuglingen 100 : 5.1;
im Harn Gichtkranker bei willkürlicher Lebensweise 100 : 3.3;
im Harn Gichtkranker bei Enthaltung von Alkohol und Genuss von Natronwasser 100 : 2.6.

Der Urin im Fieber, der Urin, der im Zustande starker Verdauung gebildet wird und der Urin Gesunder bei wenig Eiweiss, viel Fett und Kohlenhydrate enthaltender Nahrung zeigen ein gleiches und hohes Verhältniss von Harnsäure zu Harnstoff. Krüger.

Kieselsäure als Nährboden für Organismen, von W. Kühne (*Zeitschr. für Biol.* 27, 172—179). Die Kieselsäurelösung wurde durch Eingiessen von 3 Vol. käuflichen Wasserglases von 1.08 spec. Gewicht in 1 Vol. Säure (1 Vol. Salzsäure von 1.17 und 1 Vol. Wasser) hergestellt, dann durch 4tägige Dialyse in Schläuchen gegen fliessendes Wasser und 8tägige Dialyse in täglich erneutem, destillirten Wasser fast vollständig von Chlornatrium befreit, endlich durch Eindampfen in Platinschalen über offenem Feuer bis zu einem Gehalte von 3.4 pCt. Kieselsäure concentrirt. Zur Verwendung dieser Kieselsäurelösung für Nährböden werden 4 ccm derselben und 1—0.5 ccm einer Lösung von Liebig's Fleischextract für sich sterilisirt und die Mischung noch einmal kurze Zeit aufgekocht. Die Kieselsäure kann auch durch

Ueberhitzen in Bleiröhren, welche in mit Wasser gefüllte Glasröhren eingesetzt sind, sterilisirt werden. In den Fällen, wo schnelles Gelatinieren der Mischung erwünscht ist, muss dieselbe 0.25—0.59 pCt. Kochsalz enthalten, andernfalls, wie z. B. bei Anlegung von Plattenculturen nur wenig Kochsalz. Die Kieselsäure verträgt den Zusatz vieler organischer Substanzen, wie Glycerin, Zucker, Pepton etc. Auch diese Mischungen können, mit Fleischextractlösung versetzt, als Nährböden dienen. Krüger.

Ueber den zeitlichen Verlauf der Bildung resp. Anhäufung des Glycogens in der Leber und den willkürlichen Muskeln, von E. Hergenhahn (*Zeitschr. für Biol.* **27**, 215—227). Die Versuche wurden an Hühnern angestellt, denen nach 6 tägiger Carenz 10 g resp. 20 g, 30 g Rohrzucker, gelöst in 30 ccm Wasser, eingegeben wurden. Je 7 Thiere wurden mit den gleichen Mengen Zucker gefüttert und von 4 zu 4 Stunden nach der Eingabe der Nahrung getötet, die letzten Thiere demnach 28 Stunden nach der Mahlzeit. Die Resultate wurden durch eine in gleicher Weise angestellte Versuchsreihe controllirt. Zur Bestimmung des Muskelglycogens wurde je eine Hälfte der enthäuteten, ausgeweideten und in der Medianlinie geteilten Thiere in siedendes Wasser gebracht, durchgekocht, und das Glycogen nach der Methode von Külz bestimmt. Als Resultate ergaben sich: Nach 6 tägiger Carenz finden sich in der Leber von Hühnern 0.0—0.098 g Glycogen, in der Muskulatur 0.053—1.58 g. Das Leberglycogen zeigt bald nach Eingabe von Rohrzucker eine Zunahme, das Muskelglycogen erst nach 12—16 Stunden. 6 Stunden nach der Mahlzeit sind die Mengen beider gleich, dann überwiegt das Leberglycogen und

von der 15. Stunde an bei 10 g Rohrzucker
» » 20. » » » 20 » »
» » 26. » » » 30 » »

das Muskelglycogen. Das Maximum des Leberglycogens tritt um so eher ein, je kleiner die Menge des eingegebenen Zuckers ist; das Maximum des Muskelglycogens tritt unabhängig von der Grösse der Dosis nach 20—24 Stunden ein. Beide Maxima sind den Mengen des Zuckers proportional und untereinander fast gleich. Der Zeitunterschied in dem Eintritt der Maximalwerthe für Leber- und Muskelglycogen wird kleiner bei grösseren Gaben von Rohrzucker, und verschwindet bei Gaben von 30 g vollständig. Krüger.

Ueber das Vorkommen einer linksdrehenden wahren Zuckerart im Harn, von E. Külz (*Zeitschr. für Biol.* **27**, 228—236). Verfasser untersuchte den Harn derselben Patientin, welcher Seegen (*Arch. f. d. ges. Physiol.* **36**, S. 196) vorgelegen hatte. Der in dem Harn enthaltene linksdrehende Zucker wurde als farbloser, nicht krystallisirender Syrup erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $C_6H_{12}O_6$

entspricht. Seine Verbindung mit Phenylhydrazin stimmt in Bezug auf Schmelzpunkt (205°) und Zusammensetzung mit Phenylglukosazon gut überein. Er giebt die Seliwanoff'sche Reaction; seine Drehungsgrösse nimmt mit steigender Temperatur ab. Die angeführten Eigenschaften sprechen für die Identität des Zuckers mit Levulose; doch stimmen die polarimetrischen und titrimetrischen Bestimmungen nicht überein, ferner verläuft die Hefegährung, bei der Kohlensäure und Alkohol entstehen, nur langsam, und giebt der Harn erst nach längerem Kochen die Trommer'sche Reaction. Gegen Levulose spricht die Fällbarkeit des Zuckers durch Bleiessig; Levulose selbst giebt nach Versuchen vom Verfasser in wässeriger Lösung weder mit Bleiessig, noch mit Bleiessig und Alkohol, wohl aber mit Bleiessig und Ammoniak Fällungen. Auch in Harn gelöste Levulose wird nicht durch Bleiessig gefällt. Die Identität des Zuckers mit Levulose ist demnach sehr wahrscheinlich, doch noch nicht unzweifelhaft erwiesen.

Krüger.

Ueber Glykogenbildung im künstlich durchbluteten Muskel, von E. Külz (*Zeitschr. für Biol.* 27, 237—246). Der Glykogengehalt der hinteren Extremitäten von Hunden, welche mit defibrinirtem und mit Rohrzucker versetztem Blute durchblutet wurden, nahm in einzelnen Versuchen zu; die Vermehrung des Glykogens ist auf Neubildung desselben zurückzuführen. Bei anderen in derselben Weise angestellten Versuchen trat dagegen eine Verminderung des Glykogens in den ganzen Extremitäten und in den einzelnen Muskeln derselben ein.

Krüger.

Ueber einige gepaarte Glykuronsäuren, von E. Külz (*Zeitschr. für Biol.* 27, 247—258). Nach Verfütterung von Phenol, Hydrochinon, Resorcin, Thymol und rechtsdrehendem Terpentinöl erscheinen in den linksdrehenden Harnen von Kaninchen die mit den genannten Verbindungen gepaarten Glykuronsäuren. Dieselben zerfallen beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge in ihre Bestandtheile, Phenol etc. und Glykuronsäure. Bei der Spaltung der Resorcin-Glykuronsäure entsteht in geringer Menge Benzoësäure. Resorcin giebt nach Verfasser die Seliwanoff'sche Fruchtzuckerreaction. Die Phenylglykuronsäure, $C_6H_{11}(C_6H_5)O_7$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, asbestartigen Nadeln, sublimirt langsam schon unter 100° und schmilzt bei etwa 148°. Auch ihre Kalium- und Natriumsalze sind krystallisirt erhalten. Die Hydrochinon-, Resorcin- und Thymol-Glykuronsäuren krystallisiren nicht, eben so wenig ihre untersuchten Salze. Die Terpenolglykuronsäure ist amorph, löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich. Sie wird aus wässeriger Lösung durch Bleiessig gefällt. Auch ihre Baryum-, Kalium-, Natrium- und Silbersalze sind amorph. Ihr Spaltungsproduct, Terpentinol genannt,

wird als farbloses, in Wasser unlösliches und mit Wasser destillirbares Oel erhalten, dessen Zusammensetzung am Besten mit der Formel $C_{10}H_{16}O$ übereinstimmt.

Krüger.

Ueber die Regelung der Blutbestandtheile bei experimenteller hydrämischer Plethora, Hydrämie und Anhydrämie, von H. J. Hamburger (*Zeitschr. f. Biol.* 27, 259—308). Die früher (*diese Berichte* XXIV, Ref. 777) für die rothen Blutkörperchen defibrinirten Blutes angegebenen Eigenschaften werden für die des circulirenden Blutes bestätigt. Auch diese sind permeabel für Salze; ihre wasseranziehende Kraft erfährt durch Erzeugung hydrämischer Plethora mittelst hyper- und hypisotonischer Lösungen, bei Hydrämie und Anhydrämie keine oder geringe Veränderung. Auch das wasseranziehende Vermögen des Plasmas erreicht nach Injection hyper- wie hypisotonischer Lösungen in einiger Zeit seinen ursprünglichen Werth wieder. Die Eigenschaft, das wasseranziehende Vermögen des Plasmas constant zu halten, kommt den Gefässwänden zu; mit wirken die Bestandtheile des Blutes, der injicirten Flüssigkeiten und der Gewebsflüssigkeiten. Aus der Thatsache, dass der Wassergehalt des Plasmas 2 Stunden nach der Injection geringer ist als vor der Injection und aus der gleichzeitigen relativen Vermehrung der roten Blutkörperchen schliesst Verfasser, dass die ganze Menge des Blutes abgenommen hat. Das wasseranziehende Vermögen des Plasmas ist gleich der Summe der wasseranziehenden Kräfte der Bestandtheile; mehr als die Hälfte dieser Kraft kommt auf Rechnung des Chlornatriums, ein weiterer Theil auf Rechnung der Carbonate und Eiweissstoffe; geringer ist der Antheil der Phosphate, Sulfate und des Traubenzuckers. Aus der Menge der zur Fällung von Eiweiss und Albuminaten nöthigen Säure sollen sich nach Verfasser die Moleculargewichte dieser Substanzen bestimmen lassen.

Krüger.

Zur Physiologie der Eiweissresorption und zur Lehre von den Peptonen, von R. Neumeister (*Zeitschr. f. Biol.* 27, 309—373). Die umfassende Abhandlung enthält die kritische Zusammenstellung der bisher über diesen Gegenstand veröffentlichten Resultate und die Resultate der vom Verfasser selbst in betreff einschlägiger Fragen angestellten Versuche.

Krüger.

Beiträge zur Kenntniss der organischen Grundsubstanz der Schalen von Reptilieneiern und Untersuchungen der Brutzellendeckel von Wespen und der Eihäute von Aplysia, von Walfried Engel (*Zeitschr. f. Biol.* 27, 374—385). Die organische Grundsubstanz der Eierschalen von Schlangen und Eidechsen zeigt dieselben Reactionen wie Elastin aus ligamentum nuchae vom Ochsen. Die Grundsubstanz von den Brutzellendeckeln der Wespen stimmt in ihren Re-

actionen mit Fibroïn aus Seide überein. Die Grundsubstanz der Eischalen von Aplysia gehört zu den Keratinen; sie ist gegen Pepsin-Salzsäure resistent. Ihre Zusammensetzung ist: 16.09 pCt. N, 52.906—52.89 pCt. C, 7.608—7.509 pCt. H, 1.366—1.386 pCt. Asche. Ein anderes Präparat von einem Aschengehalte 0.659 pCt. enthielt 0.508—0.435 pCt. S.

Krüger.

Ueber die Bedeutung des Kalks für die Zähne, von H. Beraz (*Zeitschr. f. Biol.* 27, 386—397). Die an Hunden verschiedenen Alters ausgeführten Versuche führten zu folgenden Resultaten: Bei kalkarmer Nahrung findet eine geringe Vermehrung des Kalks im Knochengerüste statt, doch nimmt das Verhältniss desselben zur organischen Substanz bedeutend ab. Die Zusammensetzung der Zähne dagegen ist nicht wesentlich abhängig von der Nahrung. Die Zunahme ihres Gewichts während des Wachsthums war gleich bei kalkreicher oder kalkarmer Nahrung; nur in einem Falle blieb die Entwicklung derselben zurück, es zeigte sich jedoch auch hier keine Abweichung in ihrer chemischen Zusammensetzung.

Krüger.

Zoochemische Untersuchungen der Mitteldarmdrüse (Leber) von Helix pomatia, von Max Levy (*Zeitschr. f. Biol.* 27, 398—414). Die sorgfältig herauspräparirten Drüsen werden zerkleinert und der Reihe nach mit Alkohol, Aether, Wasser und 10procentiger Kochsalzlösung erschöpft. Im alkoholischen Extracte findet sich das von Mac Munn entdeckte Enterochlorophyll, welches einen characteristischen Absorptionsstreifen im Roth zeigt. Gallenfarbstoffe konnten in den Drüsen nicht nachgewiesen werden. Ferner waren im alkoholischen Extracte: Lecithin in geringer Menge, Oelsäure und andere Fettsäuren. Im ätherischen Extracte: geringe Mengen von Fett. Im wässerigen Extract: Zucker, ein bei 66° coagulierendes Globulin, Glykogen, gemengt mit Sinistrin, Hypoxanthin und durch Phosphorwolframsäure fällbare Basen. Die Enzyme wurden den Drüsen extrahirt mit wasserhaltigem Glycerin, durch Alkohol aus dieser Lösung gefällt und in Wasser gelöst. Uebereinstimmend mit den Angaben von Barfurth und Krukenberg fand Verfasser ein peptisches, diastetisches und ein fettemulgierendes Ferment; ein tryptisches Ferment dagegen kommt in den Drüsen nicht vor. Das fettemulgirende Ferment, ebenso wie der oben erwähnte Zucker verschwinden während des Winterschlafes von Helix pomatia. Das peptische Ferment ist identisch mit Krukenberg's Helicopepsin. Die Mitteldarmdrüse von Helix pomatia ist daher nach Verfasser ein Verdauungsorgan, welches aber nicht als Analogon der Leber von Vertebraten aufgefasst werden darf.

Krüger.

Zur Kenntniss des Cystins, von E. Külz nach Versuchen von R. Külz (*Zeitschr. f. Biol.* 27, 415—417). Nach längerer Einwirkung

von mit Salicylsäure vermengtem Rinderpankreas auf Fibrin (vom Rinde) schieden sich aus dem eingedampften und filtrirten Reactionsgemisch Krystallkrusten ab, welche in Ammoniak leicht löslich waren. Nach dem Verdunsten desselben schied sich Cystin in 6 seitigen Tafeln aus. Ueber die Entstehung desselben bei diesem Versuche ist noch nichts bekannt.

Krüger.

Die physiologische Wirkung der Nitrite der Paraffine im Zusammenhange mit der chemischen Constitution derselben [I. Theil: Wirkung auf den Blutdruck], von Theodor Cash und Wyndham R. Dunstan (*Proc. Royal Soc.* **49**, 314—319). Verglichen werden die Amylnitrite mit den Nitriten von Butyl, Propyl und deren Isomeren, sowie mit Aethylnitrit und Methylnitrit.

Schertel.

Ueber die Einwirkung der Bacillen des malignen Oedems auf Kohlenhydrate und Milchsäure [II. Mittheilung], von Richard Kerry und S. Frenkel (*Monatsh. f. Chem.* **12**, 350—355). Bei der Weiterführung ihrer Versuche (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 663) haben Verfasser gefunden, dass die von ihnen untersuchten Kohlenhydrate (Rohrzucker, Milchzucker, Stärke) qualitativ gleichartige Gährungsproducte und zwar Buttersäure, Ameisensäure, Aethylalkohol und Milchsäure liefern, dass letztere immer nur als inactive Form entsteht und zugesetzte Fleischmilchsäure überhaupt nicht angegriffen wird. Aus Milchsäure waren bei einer frühzeitig unterbrochenen Gährung Propylalkohol, Ameisensäure und Buttersäure entstanden, während Aethylalkohol (noch?) nicht nachgewiesen werden konnte. Nach Annahme der Verfasser ist bei den von ihnen untersuchten Kohlenhydratgährungen die entstandene Milchsäure wahrscheinlich die weitere Quelle der flüchtigen Gährungsproducte.

Gabriel.

Schwankungen in der Zusammensetzung des Helianthus tuberosus (Topinambour) während seiner verschiedenen Entwickelungsstadien: Rolle der Blätter, von G. Lechartier (*Compt. rend.* **113**, 451—454). Wenn die genannte Pflanze auf ungedüngtem oder lediglich mit Phosphatdünger versehenem Boden wächst, so zeigt sie bereits im September am unteren Theile des Stammes schwarze, trockene Blätter, und nur am oberen Ende des Stammes grüne Blätter. Aus den Versuchen des Verfassers ergiebt sich, dass die Blätter von dem Monat an abzusterben beginnen, wo sie nicht mehr die genügende Menge von Phosphorsäure oder Kali enthalten. Die untere zulässige Grenze liegt bei 3.48—4.10 g Phosphorsäure oder 3.18—3.36 g Kali, bezogen auf 1 kg Trockensubstanz. Aus der Analyse der frühzeitig abgestorbenen Blätter kann man ersehen, welche Bestandtheile dem Boden fehlen.

Gabriel.

Ueber eine neue Albuminoïdsubstanz aus menschlichem Blutserum, von C. Chabrié (*Compt. rend.* **113**, 557—559). Zur Isolirung dieser neuen, Albumon genannten Substanz wird das Serum mit Essigsäure neutralisirt, bei 100° eingedampft, das Coagulum zerschnitten, mit Wasser auf 100° erwärmt, filtrirt und das Filtrat mit Alkohol zersetzt, wodurch das Albumon in wasserlöslichen Flocken ausfällt. Eigenschaften s. i. Original.

Gabriel.

Die löslichen Producte des Bacillus pyocyaneus verursachen das Fieber, von A. Chassin (*Compt. rend.* **113**, 559—560).

Gabriel.

Beitrag zur physiko-chemischen Untersuchung der Nierenthätigkeit, von C. Chabrié (*Compt. rend.* **113**, 600—603). Beim Durchgang durch die Nieren wird das Blut durch einen Filtrationsprocess von den histologischen Elementen und durch einen complicirteren Vorgang von den Eiweissstoffen befreit. Um letzteren aufzuklären, hat Verfasser das Verhalten des Blutserums bei der Dialyse und bei der Filtration durch Porzellan geprüft. Es ergab sich, dass, wie durch die normalen Nieren, so auch durch die Membran des Dialysators die Chloride, Phosphorsäure und Harnstoff hindurchgehen, Albumin aber zurückgehalten wird. Dagegen lässt die kranke Niere auch Serumalbumin und zuweilen auch Hämoglobin durch. Verfasser stellt sich vor, dass zunächst die kleineren Moleküle (Salze, Harnstoff etc.) und dann erst — wenn das Nierengewebe zerstört oder aus einem anderen Grunde — die grösseren Moleküle durch die Nieren hindurchgehen. In der That zeigte es sich, dass bei der Filtration des Serums durch Porzellan die Chloride resp. Harnstoff vor dem (höhermolecularen) Hämoglobin durchgehen.

Gabriel.

Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und der physiologischen Wirkung der Verbindungen der aromatischen Reihe, [I. Mittheilung] von G. Oddo (*Gazz. chim.* XXI, 2, 237—258). Der Verfasser zeigt, dass Triazobenzol unter allen bisher bekannten Antipyreticis am energischsten wirkt und gleichzeitig ein Amalgaticum ist. Benzamid hat sich ebenfalls als ein Antipyreticum dargethan; es wirkt rasch auf den Organismus und wird alsbald wieder ausgeschieden. Vergleicht man Triazobenzol und Benzamid mit den anderen Fiebermitteln, so liegen in ihnen allerdings neue Klassen solcher Medicamente vor; alle aber haben das gemeinsam, dass in ihnen ein Benzolkern enthalten ist. Versuche, welche darauf hinzielten, ähnliche physiologische Wirkungen mit Naphtalin- und Phenantrenderivaten zu erreichen, verliefen vollkommen negativ, so dass die genannten Wirkungen zumal an das Vorhandensein eines Benzolkerns geknüpft zu sein scheinen. Wie weit im Antipyrin der

Pyrazolkern als ein Factor bei dessen physiologischer Wirksamkeit zu betrachten ist, müssen weitere Versuche ergeben; mangels der Erforschung der Constitution des Chinins ist bei diesem eine Beziehung zwischen Constitution und physiologischer Wirkung noch nicht ersichtlich.

Foerster.

Analytische Chemie.

Ueber eine neue Bestimmungsmethode des in Form von Salpetersäure vorhandenen und des gesammten Stickstoffs, von E. Boyer (*Compt. rend.* **113**, 503—505). Die Methode beruht darauf, dass der Stickstoff eines Nitrates durch Glühen desselben mit Calciumoxalat, Natronkalk und Schwefel quantitativ zu Ammoniak wird. Der in Form von Ammoniak und in organischen Stickstoffverbindungen vorhandene Stickstoff tritt unter den nämlichen Bedingungen gleichfalls als Ammoniak aus. 50 g des Gemisches von 1 Th. Schwefel, 2 Th. Calciumoxalat und 6 Th. Natronkalk werden auf 0.5 Alkalinitrat oder eine dem entsprechende Menge anderer stickstoffhaltiger Substanz in Anwendung gebracht.

Gabriel.

Bestimmung des Thalliums, von H. Baubigny (*Compt. rend.* **113**, 544—547). Die Thalliumlösung wird warm mit soviel Jodkaliumlösung gefällt, dass mindestens noch 1 pCt. Jodkalium in der Flüssigkeit bleibt; den Niederschlag von Jodthallium wäscht man mit 1 procentiger Jodkaliumlösung und schliesslich mit 80 — 82 grädigem Alkohol durch Decantiren aus und trocknet ihn dann auf dem Filter. Der vom Filter ablösbare Antheil (A) des Thalliumjodids wird gesammelt, der am Filter fest haftende Theil mit Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem tarirten Gefäss durch Verdunsten mit etwas Salzsäure und dann Jodwasserstoffsäure und durch mehrstündiges Erhitzen auf 170^0 in Thalliumjodid zurückverwandelt und letzteres zugleich mit A gewogen.

Gabriel.

Analyse des Leuchtgases, von Vivian B. Lewes (*Soc. Chem. Ind.* 1891, 407—412). Durch Schütteln mit Paraffinöl werden Aethan, Propan und Butan vollständig, theilweise aber auch Methan aus den Gemengen mit Stickstoff und Wasserstoff entfernt. Nachdem Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, Sauerstoff, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd absorbirt worden sind, behandelt Ver-

fasser das rückständige Gasgemenge unter öfter wiederholtem Schütteln mit Paraffinöl und verbrennt im Rückstande das nicht absorbirte Methan und den Wasserstoff durch Explosion. Die gebildete Kohlensäure zeigt das Volum des verbrannten Methans an. Auf diesem Wege kann das Gesammtvolum der gesättigten Kohlenwasserstoffe gefunden werden.

Schertel.

Die Analyse der Producte unvollständiger Verbrennung, von Vivian B. Lewes (*Soc. Chem. Ind.* 1891, 413—414). Aus einer Mischung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan mit Luft verbrennen die beiden ersten vollständig beim Ueberleiten über Palladiumasbest, wenn derselbe in einer U-förmig gebogenen Röhre in einem Paraffinbade auf 200—220° erhitzt wird; Methan wird bei dieser Temperatur nicht angegriffen. Die Verbrennung vollzieht sich während eines einmaligen langsamen Ueberleitens. — Analysen unvollständig verbrannter Gase werden mitgetheilt.

Schertel.

Ueber die directe Bestimmung des Arsens in Mineralien, Metallen u. s. w., von John Clark (*Soc. Chem. Ind.* 1891, 444—445). Wird Schwefelarsen mit concentrirter Salzsäure und einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid erhitzt, so destillirt der gesammte Arsengehalt als Arsenchlorür über. Die Bestimmung desselben im Destillate geschieht nach bekannten Methoden. Diese Reaction kann zur Bestimmung des Arsens in Antimonerzen, Pyrit, Kupferkies, Kupfernickel, Arsenkobalt u. A. angewendet werden. Bedingung für das Gelingen ist, dass das Erz auf das Feinste zerrieben und Eisenchlorid in beträchtlichem Ueberschusse vorhanden sei. — Nach den Erfahrungen des Verfassers beginnt die Fällung der Arsensäure durch Molybdänsäure erst bei Temperaturen über 40°, so dass es leicht gelingt, den Phosphorsäureniederschlag frei von Arsensäure zu gewinnen.

Schertel.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. September 1891.

Farbstoffe. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung fuchsinrother Azofarbstoffe aus der Dioxynaphtalindisulfosäure S. (D. P. 58618 vom 27. April 1890. Zusatz zum Patent 54116[1]) vom 25. October 1889, Kl. 22.) In dem Verfahren des Hauptpatents wird die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S mit Vortheil durch die Dioxynaphtalindisulfosäure S ersetzt; die letztere entsteht aus der α-Naphtoltrisulfosäure (erhalten durch weitere Sulfurirung von Naphtosulton) beim Verschmelzen mit Alkali. Die Farbstoffe mit dieser Dioxynaphtalindisulfosäure S zeichnen sich durch grössere Klarheit und durch ihre Leichtlöslichkeit vor den entsprechenden Combinationen der Monosulfosäure aus. Die Nuance und Lichtbeständigkeit weisen dagegen fast keine Verschiedenheit auf.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung braunrother gemischter Disazofarbstoffe. (D. P. 58621 vom 7. August 1890, Kl. 22.) Man erhält braunrothe, substantive Farbstoffe, wenn man 1 Molekül Tetrazodiphenyl (bezw. Tetrazoditolyl) auf 1 Molekül Salicylsäure (bezw. *o*-Oxy-*p*-toluylsäure) einwirken lässt und die so entstehenden Zwischenproducte mit 1 Mol. α-Naphtylamin kuppelt. Dieselben Farbstoffe kann man auch in der Weise darstellen, dass man die Tetrazoverbindungen zuerst mit 1 Mol. α-Naphtylamin und dann mit den Oxycarbonsäuren verbindet. Diese Farbstoffe lösen sich in reinem Wasser nur sehr schwer, leichter in natron- oder seifenhaltigem; im alkalischen Seifenbad färben dieselben ungebeizte Baumwolle braunroth.

R. Erhart & Co. in Neuwied-Weissenthurm. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Diamidobenzenylamidophenylmercaptan. (D. P. 58641 vom 11. Juli

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 286.

1890. Zusatz zum Patent 54921[1]) vom 13. August 1889, Kl. 22.) Zu den in der Patentschrift 54921 angeführten Farbstoffen werden noch die folgenden hinzugefügt, welche in der Weise dargestellt werden, dass man 1 Molekül des aus der Patentschrift 50486[2]) bekannten Gemenges der Diamidoverbindungen des Benzenylamidophenylmercaptans diazotirt und mit folgenden Körpern combinirt:

1. mit 2 Mol. Thioparatoluidinsulfosäure (erhalten durch Sulfoniren des Thioparatoluidins des Patentes 50525)[3]);
2. mit 2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R);
3. mit 1 Mol. Naphtionsäure und 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer);
4. mit 1 Mol. Sulfanilsäure und 1 Mol. Resorcin;

ferner den Zwischenkörper mit 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R) weiter combinirt mit:

1 Mol. α-Naphtol, 1 Mol. β-Naphtol, 1 Mol. α-Oxynaphtoësäure, 1 Mol. Naphtionsäure, 1 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner), 1 Mol. Sulfanilsäure, 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer), 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer), 1 Mol. Resorcin.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer, direct färbender Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl und Dioxynaphtalinmonosulfosäuren. (D. P. 58681 vom 30. August 1889. Kl. 22.) An Stelle der in der Patentschrift 35341[4]) genannten Dioxynaphtalinsulfosäuren werden die 1 : 8 - Dioxynaphtalinmonosulfosäure (S) und Dioxynaphtalinmonosulfosäure (G) (aus β-Naphtol-β-disulfosäure) mit Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl combinirt. Das Verfahren ist das gleiche, wie das in dem genannten Patent beschriebene; die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch blauere Nüance aus.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von reinblauen bis rothvioletten Azofarbstoffen. (D. P. 58688 vom 12. December 1890, Kl. 22.) Durch Combination von Diazodiphenylamin mit Naphtol und dessen Sulfosäuren entstehen nach einer Angabe (Ann. 243, 282) rothe Azofarbstoffe; reinblaue bis rothviolette Farbstoffe, deren Nuance um so blauer wird, je mehr Sulfogruppen oder Hydroxylgruppen im Naphtolkern enthalten sind, erhält man, wenn man das (in der in den Ann. 243, 281 angegebenen Weise dargestellte) Diazodiphenylamin mit folgenden Componenten vereinigt: β-Naphtolmonosulfosäure

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 487.
[2]) Diese Berichte XXIII, 3, 217.
[3]) Diese Berichte XXIII, 3, 219.
[4]) Diese Berichte XIX, 3, 422.

(Patent 42112 [1]), β-Naphtoldisulfosäure (R), β-Naphtoldisulfosäure (Patent 44079 [2]), Naphtoldisulfosäure (Patent 38281 [3]), Naphtoldisulfosäure ε (Patent 45776 [4]), das Monamid dieser Säure, Naphtoltrisulfosäure (Patent 56058 [5]) und deren Monamid (ibid.), Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Patent 42261) [6]), Dioxynaphtalinmonosulfosäure (Patent 41934 [7]), die Dioxynaphtalinmonosulfosäuren, welche man durch Schmelzen der nachbenannten Naphtoldisulfosäuren mit Aetzalkalien erhält: Naphtoldisulfosäuren: R und G, ε und S der Patente 3229 [8]), 45776 [9]) und 40571 [10]); Dioxynaphtalindisulfosäure (Patent 40893 [11]); die Dioxynaphtalindisulfosäuren, welche man durch Schmelzen der nachbenannten Naphtoltrisulfosäuren mit Aetzalkalien erhält: Naphtoltrisulfosäuren der Patente 22038 [12]) und 56058 [13]) und die Naphtoltrisulfosäure, welche durch Sulfuriren der Naphtoldisulfosäure S (Ann. **247**, 343) entsteht; Amidonaphtoldisulfosäuren R und G der Patente 53076 und 53023 [14]) und die Amidonaphtoldisulfosäure, welche nach dem Verfahren des letzterwähnten Patents aus derjenigen Naphtylamintrisulfosäure gebildet wird, welche aus der Naphtalintrisulfosäure des Patents 38281 [15]) durch Nitriren und Reduciren entsteht.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender basischer Farbstoffe aus Pyrogallol und Amidobenzophenon. (D. P. 58689 vom 28. December 1890. Kl. 22.) Durch Condensation von Pyrogallol mit den Amidoderivaten des Benzophenons in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen die Chlorhydrate bezw. Sulfate einer Reihe basischer Farbstoffe, welche sich von den bereits bekannten Triphenylmethanfarbstoffen sowohl durch ihre Nuance, als auch besonders durch ihr Verhalten gegenüber der gebeizten Faser unterscheiden. Sie bilden mit Metallsalzen charakteristisch gefärbte »Lacke« und vermögen sich nach Art der

---

1) Diese Berichte XXI, 3, 117.
2) Diese Berichte XXI, 3, 767.
3) Diese Berichte XX, 3, 125.
4) Diese Berichte XXI, 3, 917.
5) Diese Berichte XXIV, 3, 485.
6) Diese Berichte XXI, 3, 157.
7) Diese Berichte XXI, 3, 118.
8) Diese Berichte XII, 1, 144.
9) Diese Berichte XXI, 3, 917.
10) Diese Berichte XX, 3, 667.
11) Diese Berichte XX. 3, 754.
12) Diese Berichte XXIV, 3, 485.
13) Diese Berichte XXIV, 3, 52.
14) Diese Berichte XXIV, 3, 53.
15) Diese Berichte XX, 3, 125.

Alizarinfarbstoffe auf der Faser zu fixiren. Dargestellt werden die Farbstoffe aus Pyrogallol mit: Monoamidobenzophenon, Dimethyl- und Diäthylmonamidobenzophenon und Dimethylmonamidobenzophenonsulfosäure. Die Nuance der Farbstoffe wechselt im allgemeinen je nach der Natur der angewendeten Beize von braun bis violett. So entstehen unter Anwendung des Farbstoffs aus Pyrogallol mit Dimethylamidobenzophenon beim Zeugdruck verschiedene Nuancen; z. B. mit Tannin: braunroth; mit Tannin und Brechweinstein: schwarzviolett; mit Zinn und Chrombeize graublau. Die Farbstoffe sind durch grosse Licht- und Seifenechtheit ausgezeichnet.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung schwarz färbender secundärer Disazofarbstoffe. (D. P. 58699 vom 13. October 1889. (III. Zusatz zum Patent 39029 [1]) vom 3. Juli 1885.) Schwarze waschechte Azofarbstoffe erhält man, wenn man in dem Verfahren, wie es im Hauptpatent und dessen Zusätzen beschrieben ist, die Naphtolsulfosäuren durch diejenige Amidonaphtolsulfosäure (γ) ersetzt, welche aus der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure durch Austausch der einen Sulfogruppe gegen Hydroxyl entsteht. Zur Anwendung gelangen die Amidoazosulfosäuren, welche durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf die Diazoderivate von Sulfanilsäure, *o*-Toluidinsulfosäure, Anilindisulfosäure, β-Naphtylamin-α-sulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure und den α-Naphtylaminsulfosäuren der Patente 41957 [2]), 27346 [3]) und 45776 [4]) entstehen; dieselben werden weiter diazotirt und mit γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiamidodioxydiphenylmethan. (D. P. 58955 vom 27. Juni 1889, Kl. 22.) Lässt man Formaldehyd auf substituirte *m*-Amidophenole bei Gegenwart einer Mineralsäure einwirken, so entsteht ein Diphenylmethanderivat nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_4\left<\begin{matrix}OH\\ N(CH_3)_2\end{matrix}\right. + CH_2O = CH_2\left<\begin{matrix}C_6H_3\left<\begin{matrix}N(CH_3)_2\\ OH\end{matrix}\right.\\ C_6H_3\left<\begin{matrix}OH\\ N(CH_3)_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. .$$

Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man die alkoholische Lösung des Amidophenols mit einer ca. 30 procentigen wässerigen

---

[1]) Diese Berichte XX, 3, 273, XXI, 3, 71 und XXIII, 3, 308.

[2]) Diese Berichte XXI, 3, 119.

[3]) Diese Berichte XVII, 3, 266.

[4]) Diese Berichte XXI, 3, 917.

Lösung von Formaldehyd (zweckmässig unter Zusatz von Natriumacetat) versetzt. Das Condensationsproduct scheidet sich nach längerem Stehen aus. Das Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 180°, die äthylirte Verbindung schmilzt bei 165°. Die Producte besitzen basische und saure Eigenschaften. Dieselben sollen zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet werden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe. (D. P. 58969 vom 30. August 1890; Zusatz zum Patent 58483 [1]) vom 22. August 1890; Kl. 22.) Nach dem in der Patentschrift 58483 beschriebenen Verfahren condensiren sich die alkylsubstituirten Diamidobenzhydrole mit hydroxylirten aromatischen Substanzen zu Farbstoffen. In analoger Weise entstehen durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol auch mit Naphtalin-α-monosulfosäure oder Naphtalin-β-monotulfosäure Leukoverbindungen, welche durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden können. Dieselben färben Wolle in saurem Bad lebhaft grün. Das Verfahren zu ihrer Darstellung entspricht dem im Hauptpatent angegebenen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe der Diamidodiphenylmethanreihe. (D. P. 58788 vom 2. Mai 1889; Zusatz zum Patent 54190 [2]) vom 11. April 1889, Kl. 22.) Nach den weiteren Untersuchungen über die Synthese rhodaminähnlicher Farbstoffe kann man an Stelle von Methylenchlorid in dem Verfahren des Patentes 54190 auch Acetaldehyd bezw. Paraldehyd, freie Ameisensäure oder ein Gemisch von Glycerin und Oxalsäure anwenden. Lässt man diese Körper auf in der NH_2-Gruppe mono- oder dimethylirtes (bezw. äthylirtes) *m*-Amidophenol oder deren Salze bei 170—180° unter Anwendung von Condensationsmitteln einwirken, so entstehen Farbstoffe vom Charakter des Rhodamins. Diejenigen aus Monomethyl (bezw. -äthyl)-*m*-amidophenol sind gelbstichig roth, die aus Dimethyl- (bezw. -äthyl)-*m*-amidophenol gewonnenen blaustichig roth.

Berlin, den 1. October 1890.

Anstriche. W. A. Hall und Storks Edson in Bellow Falls (Staat Vermont, V. St. A.). Magnesiasilikatanstrich. (D. P. 58841 vom 22. October 1890, Kl. 22.) Die Anstrichmasse besteht aus wasser-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 873.

[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 284.

haltigem, mit Dextrin und gebranntem Gyps versetztem Magnesiumsilikat, dem noch eine geringe Menge Calciumcarbonat, Alaun und Kochsalz beigemengt wird. Sämmtliche Bestandtheile werden als Trockenpulver zusammengemischt und das Pulver zum Gebrauch mit kochendem Wasser verrührt. — Die Masse liefert einen sehr dauerhaften, feuerfesten und gleichmässig deckenden Anstrich von harter Oberfläche, der weder abschält noch rissig wird.

Farbstoffe. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauschwarzer bis grüner secundärer Disazofarbstoffe. (D. P. 58868 vom 31. August 1890, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 58614 [1]) näher beschriebene α-Amido-β-naphtoxylessigsäure bezw. ihr Sulfoderivat vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, die auf's Neue diazotirt und wieder mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt werden können. Die auf diese Weise entstehenden Farbstoffe färben auf Wolle rein schwarze, schwarzgrüne und grüne Töne. — Als besonders werthvolle Wollfarbstoffe haben sich bis jetzt die folgenden Combinationen erwiesen:

1. β-Naphtylaminmonosulfosäure (Patent 20760 [2])) + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen: a) β-Naphtolsulfosäure (Schäffer), b) β-Naphtoldisulfosäure (R).

2. β-Naphtylaminmonosulfosäure (Patent 20760) + α-Amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosäure + β-Naphtolsulfosäure (Schäffer).

3. Naphtylamindisulfosäure (Patent 27346 [3])) + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen: a) β-Naphtol, b) β-Naphtolsulfosäure (Schäffer), c) β-Naphtoldisulfosäure (R).

4. p-Amidosalicylsäure + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen: a) α-Naphtol, b) β-Naphtol, c) β-Naphtolsulfosäure (Schäffer), d) β-Naphtoldisulfosäure (R).

5. o-Amidosalicylsäure + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen: a) α-Naphtol, b) β-Naphtoldisulfosäure (R).

Die mit den Amidosalicylsäuren dargestellten Farbstoffe zeigen die Eigenschaft, auf gechromter Wolle walkecht fixirt zu werden.

K. Oehler, Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus einer Bismarckbraunsulfosäure des Patents 51662 [4]). (D. P. 58657 vom 9. Juni 1889, Kl. 22.) Aus den in der Patentschrift 51662 be-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 876.

[2]) Diese Berichte XVI, 1, 448.

[3]) Diese Berichte XVII, 3, 266.

[4]) Diese Berichte XXIII, 3, 444.

schriebenen Bismarckbraunsulfosäuren lassen sich durch Combination mit diazotirten aromatischen Sulfosäuren direct färbende Azofarbstoffe darstellen. — Als besonders geeignet zur Erzielung kräftiger Farbstoffe erwies sich die Bismarckbraunsulfosäure, welche aus der Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) und *m*-Phenylendiamin erhalten wird. Man combinirt dieselbe mit den Diazoverbindungen von Sulfanilsäure, *o*-Toluidinsulfosäure, Amidoazobenzolsulfosäure, Naphtionsäure oder β-Naphtylaminsulfosäure in der üblichen Weise. Die erhaltenen Farbstoffe sind sich sehr ähnlich; sie lösen sich in Wasser mit brauner Farbe, welche gegen Alkali sehr beständig ist.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung gelber beizenfärbender Trisazofarbstoffe aus Fuchsin. (D. P. 58893 vom 12. October 1890, Kl. 22.) Die Trisazoverbindung des Fuchsins verbindet sich mit den gebräuchlichen Farbstoffcomponenten zu Producten, welche im allgemeinen als Farbstoffe keine technische Bedeutung haben. — Nur die Combinationen des Fuchsins mit Salicylsäure oder *o*-Kresotinsäure besitzen technischen Werth, wegen ihrer Fähigkeit, chromgebeizte Wolle in gelben, licht- und walkechten Tönen zu färben. — Die Combination geschieht in alkalischer Lösung in der üblichen Weise. — Der Farbstoff bildet ein braungelbes Pulver, welches sich in kaltem Wasser leicht und auch in Alkohol ziemlich leicht mit braungelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit tief bläulich grüner Farbe löst.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim (Hessen). Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe der Pyrongruppe (Pyronine). (D. P. 59003 vom 27. Juni 1889, Kl. 22.) Die nach dem Verfahren des Patentes 58955[1]) dargestellten Diphenylmethanderivate liefern bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, wie Bichromat, Ferrycyankalium, salpetrige Säure, Superoxyden, Eisenchlorid Farbstoffe, welche sich durch ihr Krystallisationsvermögen, ihre prächtig rothen Nüancen und ihre Echtheit auszeichnen. Dieselben werden als »Pyronine« bezeichnet. Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man z. B. Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd in verdünnter Salzsäure, oder Essigsäure löst und so lange Bleisuperoxyd zusetzt, als noch Farbstoffbildung stattfindet. Der Farbstoff wird mit Kochsalz und Chlorzink abgeschieden. — Das Tetraäthylpyronin färbt bläulicher wie das entsprechende Methylderivat.

A. Michaelis in Rostock. Verfahren zur Darstellung von Thionylanilin und Thionyltoluidin. (D. P. 59062 vom

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 925.

28. November 1890, Kl. 22.) Werden Anilin oder *p*-Toluidin bezw. deren salzsaure Salze in Benzol oder einer andern indifferenten Flüssigkeit mit dem gleichen Gewicht Thionylchlorid am Rückflusskühler erhitzt, so bilden sich unter lebhafter Salzsäureentwickelung die betreffenden Thionylamine nach den folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5NH_2 + SOCl_2 = C_6H_5NSO + 2\,HCl;$$

$$C_6H_5NH_3Cl + SOCl_2 = C_6H_5NSO + 3\,HCl.$$

Die Producte werden durch fractionirte Destillation isolirt. Dieselben liefern beim Erhitzen mit Anilin, *p*-Toluidin etc. bei Gegenwart von Condensationsmitteln schwefelhaltige Farbstoffe.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azinfarbstoffen aus alkylirten *m*-Diaminen. (D. P. 59063 vom 29. November 1890, Kl. 22.) Durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl- (bezw. -diäthyl-) anilin auf die alkylirten *m*-Diamine entstehen nach dem Verfahren des Patentes 15272 [1]) rothe bis blauviolette Farbstoffe. Dieselben sind in Wasser leichtlöslich; die Färbungen auf tannirter Baumwolle zeigen eine hervorragende Waschechtheit. — Von alkylirten *m*-Diaminen kommen zur Anwendung: Dimethyl-, Diäthyl-, Trimethyl-, Triäthyl-, *m*-phenylendiamin oder *m*-toluylendiamin.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus Amidobenzoësäure. (D. P. 59081 vom 21. Mai 1889, Kl. 22). Die in den Patenten 55649 [2]) und 51504 [3]) beschriebenen, von Amidocarbonsäuren sich ableitenden Farbstoffe eignen sich wegen ihrer Fähigkeit mit Chrom beständige Lacke zu bilden, besonders zu Druckzwecken. Es hat sich gezeigt, dass diese Fähigkeit eine Folge der allen diesen Farbstoffen eignen Carboxylgruppe ist. In Uebereinstimmung hiermit führen nun auch die Amidobenzoësäuren, wenn sie mit α-Naphtylamin vereinigt, weiter diazotirt und mit Farbstoffcomponenten vereinigt werden, zu technisch werthvollen Farbstoffen, welche mit Chromsalz gedruckt, sich echt fixiren. Man erhält bei Anwendung der unten angeführten Componenten folgende Nüancen: mit

m-Phenylendiamin	dunkelbraun,
α-Naphtylamin	violett,
α-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Piria)	braun,
m-Sulfanilsäure	gelbbraun,

---

[1]) Diese Berichte XV, 2645 u. XIV, 2434.

[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 491.

[3]) Diese Berichte XXIII, 3, 441.

β-Naphtylamindisulfosäure (R)	braun,
Phenol	gelbbraun,
Resorcin	rothbraun,
Salicylsäure	gelbbraun,
β-Naphtol	braun,
α-Naphtolmonosulfosäure (Néville-Winter) . .	violett,
α-Naphtolmonosulfosäure (Clève)	braunschwarz,
β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer)	braun,
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)	violett,
β-Naphtolmonosulfosäure (F)	blauschwarz,
α-Naphtoldisulfosäure (Patent 45776 [1])	blauschwarz,
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner)	braun,
β-Naphtoldisulfosäure (R)	violettschwarz,
β-Naphtoldisulfosäure (G)	braun,
β-Naphtoldisulfosäure (F)	blauschwarz,
α-Naphtolcarbonsäure	violett,
β-Naphtolcarbonsäure	braun,
α-Naphtolsulfocarbonsäure	violett,
α_1-α_1-Dioxynaphtalin	dunkelbraun,
β_1-β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure	dunkelbraun.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Neublau. (D. P. 59084 vom 24. August 1890, Kl. 22). Nach den Angaben der Patentschriften 56722 [2]) und 54658 [3]) entstehen aus den als »Neublau« bezeichneten Farbstoffe durch Einwirkung der primären Mono- und Diamine der aromatischen Reihe und der secundären Basen der Fettreihe neue, grünlich-blaue Farbstoffe. In ähnlicher Weise entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf die aus Nitrosodialkylanilin und β-Naphtol gebildeten Oxazine neue Verbindungen, welche sich von dem Ausgangsproduct durch grünlich-blauere Nüancen, sowie durch wesentlich grössere Echtheit gegen Alkali auszeichnen. Die Veränderung vollzieht sich in alkoholischer Lösung unter Zufuhr von Sauerstoff durch einen Luftstrom.

Kern & Sandoz in Basel (Schweiz). Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus Gallocyanin. (D. P. 59134 vom 10. Juni 1890. II. Zusatz zum Patent 55942 [4]) vom 29. September 1889, Kl. 22). Durch Einwirkung von α- oder β-Naphtylamin auf Gallocyanin entstehen

[1]) Diese Berichte XXI, 3, 917.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 683.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3, 380.
[4]) Diese Berichte XXIV, 3, 681 und 812.

Producte, welche, analog den im Patent 55942 beschriebenen aus Anilin und Gallocyanin, in Form ihrer sulfosauren Salze werthvolle Farbstoffe darstellen. Dieselben sind in Wasser leicht löslich und erzeugen auf ungebeizter Wolle und Baumwolle blaue Töne. Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man ein Gemenge von Gallocyanin (Base oder Chlorhydrat) mit Naphtylamin bei 120—130° verschmilzt und das Product der Einwirkung von concentrirter oder rauchender Schwelsäure unterwirft.

R. Nietzki in Basel. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazodinitrodiphenylamin und seinen Analogen. (D. P. 59137 vom 13. December 1890, Kl. 22.) Rothe Azofarbstoffe von werthvollen Eigenschaften werden erhalten, wenn man die Diazoverbindungen von *p*-Amidodinitrodiphenylamin und dessen Isomeren und Homologen (vergl. diese Berichte XXIII, 1853), mit den Sulfosäuren der Naphtole vereinigt. Die betreffenden Amidoverbindungen entstehen durch Einwirkung des unsymmetrischen Dinitrochlorbenzols auf *p*- und *m*-Phenylendiamin, *p*- und *m*-Toluylendiamin. Dieselben vereinigen sich nach dem Diazotiren mit β-Naphtol-β-monosulfosäure (Schäffer), α-Naphtol-α-monosulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure (R) zu Farbstoffen, deren Nuance von lebhaftem Scharlach bis zum tiefen Bordeauxroth variirt. Dieselben sind in Wasser ziemlich schwer löslich und werden daher am besten in Pastenform angewendet.

O. Hoffmann in Halle a/S. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline aus Disazoverbindungen des α-Naphtols. (D. P. 59139 vom 17. Januar 1891, Kl. 22.) Werden die Disazoverbindungen des α-Naphtols, welche man erhält, wenn man 2 Mol. einer Diazoverbindung mit 1 Mol. α-Naphtol in stark alkalischer Lösung vereinigt, mit *p*-Phenylendiamin bei circa 130° verschmolzen, so entstehen indulinartige, wasserlösliche röthlichblaue Farbstoffe. Aus wässeriger Lösung werden dieselben durch essigsaures Natron oder Alkali ausgeschieden. Die Färbungen auf mit Tannin und Brechweinstein gebeizter Baumwolle zeigen einen hohen Grad von Echtheit gegen Licht, Walken und Säuren. Die werthvollsten Producte entstehen beim Verschmelzen der folgenden Disazoverbindungen: Anilindisazo-α-naphtol, Sulfanilsäuredisazo-α-naphtol, Amidoazobenzoldisazo-α-naphtol, *p*-Nitranilindisazo-α-naphtol.

Berlin, den 15. October.

Farbstoffe. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalindisulfosäure. (D. P. 59161 vom 10. Februar 1891, Kl. 22.) Die Dioxynaphtalindisulfosäure, welche man durch Verschmelzen der Naphtosultondisulfosäure des Patentes 56058 [1]) mit Aetznatron erhält, besitzt die Fähigkeit, sich mit zwei Molekülen Diazoverbindung bezw. 1 Molekül Tetrazoverbindung zu violett- bis blauschwarz färbenden Azofarbstoffen zu vereinigen. — Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man in stark alkalischer Lösung die zwei Moleküle der Diazoverbindung entweder auf einmal einwirken lässt, oder nacheinander. Die erstere Art eignet sich für die Anwendung von zwei Molekülen derselben Diazoverbindung, dagegen lässt man die Combination bei Verwendung von zwei verschiedenen Diazoverbindungen am besten in zwei Phasen vor sich gehen. — Die werthvollsten Eigenschaften besitzen diejenigen Farbstoffe, bei welchen zur Combination je 1 Molekül eines sulfurirten und nicht sulfurirten Diazokörpers verwendet werden. Die Farbstoffe, welche bei der Einwirkung von 2 Molekülen sulfurirter Diazoverbindungen entstehen, färben weniger gleichmässig. Diejenigen Farbstoffe, welche ausser den Sulfogruppen der Dioxynaphtalindisulfosäure keine Sulfogruppen enthalten, neigen dazu, in satten Färbungen zu bronciren und abzureiben. — Diese Farbstoffe haben noch die Eigenschaft, dass sie beim Färben im sauren Bade unter Zusatz von chromsauren Alkalien ein noch tieferes Schwarz liefern, als ohne diesen Zusatz; die so erzielten Nüancen liegen zwischen Blauschwarz bis Grünschwarz. — Zur Anwendung kommen die Diazoverbindungen von Anilin, Benzidin, Naphthionsäure und den Naphtilaminsulfosäuren (Brönner, G. R.), der β-Naphtylamintrisulfosäure, welche aus der Naphtoltrisulfosäure des Patentes 22038 [2]) durch Ammoniak erhalten wird, in Verbindung mit den Diazoverbindungen von *p*-Nitranilin, Acet-*p*-phenylendiamin, α- und β-Naphtylamin.

Th. Peters in Chemnitz. Darstellung eines indulinartigen Farbstoffes, genannt Indocarmin, unter Benutzung des durch Patent 45370 [3]) geschützten Verfahrens. (D. P. 59180 vom 25. Februar 1890. Kl. 22.) Durch Schmelzen von Anilin mit einer Reihe von Naphtalinderivaten entsteht das Anilidonaphtochinonanil (diese Berichte XXI, 2621); dasselbe kann durch Sulfurirung in

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 485.
[2]) Diese Berichte XVI, 1, 981.
[3]) Diese Berichte XXI, 3, 921.

wasserlösliche, zum Theil werthvolle Farbstoffe übergeführt werden (Patent 45370). — Durch Anwendung bestimmter Sulfoderivate des Naphtalins gelangt man beim Schmelzen mit Anilin direct zu wasserlöslichen (bezw. alkalilöslichen) Producten, welche leicht durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure in werthvolle Farbstoffe umgewandelt werden können. — Die zur Erreichung dieses Effectes verwendbaren Sulfoderivate sind die Nitroso-β-naphtolmonosulfosäure Meldolas, die nitrosirten β-Naphtoldisulfosäuren R und G, die Nitrosoverbindung der Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure (Stellung der Substituenten nach dem auch weiterhin verwendeten Schema von Erdmann: $NH . C_6H_5 : SO_2OH = 2 : 6$), sowie diejenigen Azoverbindungen, welche entstehen durch Combination der Diazokörper (und auch der Tetrazokörper, wie z. B. des Tetrazodiphenyls), der Benzolreihe mit Schäffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure, mit den β-Naphtoldisulfosäuren R und G, mit der Brönner'schen β-Naphtylaminmonosulfosäure und deren durch Substitution der Amidgruppe durch Alkyle, Phenyl oder Tolyl resultirenden Derivaten, mit der Laurent'schen α-Naphtylaminsulfosäure (Naphtalidinsulfosäure von Witt:

$$NH_2 : SO_2OH = 1 : 5)$$

und mit der dieser letzteren entsprechenden α-Naphtol-α-sulfosäure ($OH : SO_2OH = 1 : 5$). — Die bei der Schmelze entstehende Sulfosäure ist verschieden von dem durch Sulfurirung des oben erwähnten Naphtochinonanils erhaltenen Product; dieselbe besitzt nur sehr geringes Färbevermögen, dagegen ist solches in hervorragendem Grade dem aus ihr darstellbaren höher sulfurirten Producte eigen. Die Ammoniakverbindung derselben bildet kastanienbraune, metallisch schimmernde Krystallflimmer, die sich in Wasser mit intensiv bläulichrother Farbe lösen und die thierische Faser in satter, röthlich violetter Nüance färben. — Der Farbstoff kommt unter dem Namen »Indocarmin« in den Handel.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Darstellung eines Orange-Farbstoffes der Acridinreihe. (D. P. 59179 vom 17. December 1889.) Aus substituirten Tetraamidokörpern der Diphenylmethanreihe von der Formel:

$$(NR_2)C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown \quad\quad \diagup \\ NH_2\ NH_2 \end{matrix} C_6H_3(NR_2)$$

entstehen durch Ammoniakabspaltung und darauf folgende Oxydation Farbstoffe der Acridinreihe, welche durch ihre feurige orangefarbige Nüance, ihre prächtige Fluorescenz und ihre Echtheit ausgezeichnet sind. — Die substituirten Tetraamidokörper werden dargestellt durch Condensation von Formaldehyd mit substituirten, aromatischen *m*-Di-

aminen; die Ammoniakabspaltung gelingt im Allgemeinen durch Erhitzen mit Mineralsäuren auf höhere Temperatur. Zur Oxydation wird am zweckmässigsten Eisenchlorid verwendet. — Besonders werthvoll ist der Farbstoff, der aus Tetramethyltetraamidodiphenylmethan entsteht. Derselbe eignet sich besonders zum Färben von gebeizter Baumwolle und von Seide.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines basischen Farbstoffes aus Nitrosodimethylanilin und *p*-Phenylendiamin. (D. P. 59185 vom 28. September 1890. Kl. 22.) Beim Verschmelzen von *p*-Phenylendiamin mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat entsteht ein blauer Farbstoff, dessen Färbungen auf tannirter Baumwolle durch Licht- und Seifenechtheit ausgezeichnet sind. — Zur Darstellung dieses Farbstoffs wird entweder ein Gemisch von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat mit etwa der doppelten Menge *p*-Phenylendiamin bei 130—150° verschmolzen, oder das Nitrosodimethylanilinchlorhydrat wird in das geschmolzene *p*-Phenylendiamin eingetragen. — Der Farbstoff stellt ein bläulichschwarzes Pulver dar, welches sich in Wasser sehr leicht mit violetter, in Alkohol mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe löst. — Das Product ist vollständig verschieden von dem sog. Toluylenblau, dem Neutralroth und dem Neutralviolett, welche den Gegenstand des Patentes 15272[1]) bilden.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung von Nitro- und Amidoalizarinblau. (D. P. 59190 vom 17. Januar 1891, Kl. 22.) Aus Alizarinblau entsteht durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure ein Nitroalizarinblau, welches durch geeignete Reductionsmittel in Amidoalizarinblau übergeführt werden kann. Werden Nitro- und Amidoalizarinblau unter denselben Bedingungen wie Alizarinblau gefärbt oder gedruckt, so liefert das erstere blaugrüne, das letztere sehr kräftige rothviolette Nuancen. — Das Nitroalizarinblau bildet ein dunkelgrünblaues Pulver, welches in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist; aus Naphtalin lässt es sich umkrystallisiren. In Ammoniak löst es sich mit grüner Farbe. Die Ueberführung in den Amidokörper geschieht mittelst alkalischer Reductionsmitteln, wie Traubenzucker, Schwefelalkalien oder Zinnoxydul. — Das Amidoalizarinblau besitzt eine dunkelrothblaue Farbe. In Ammoniak löst es sich mit rein blauer Farbe. — Das Amidoalizarinblau ist ein sehr ausgiebiger Farbstoff; es liefert rothviolette Färbungen. Es kann zum Färben und Drucken von Baumwolle sowohl direct, als gelöst mit Bisulfit verwendet werden.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2434 u. XV, 2645.

Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a./M. Verfahren zur Darstellung rother Disazofarbstoffe. (D. P. 59216 vom 4. September 1889, Zusatz zum Patente 54084[1]) vom 28. Juli 1889, Kl. 22.) Werden in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle das Aethylhalogens dessen Homologe oder Benzylchlorid verwendet, so erhält man rothe Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle, Wolle und Seide in saurem sowohl als in alkalischem Bade färben.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Hydrazinfarbstoffe aus Dioxyweinsäure. (D. P. 59217 vom 7. Januar 1890, Zusatz zum Patente 58069[2]) vom 17. November 1889, Kl. 22.) Durch Vereinigung von 1 Mol. Dioxyweinsäure mit 2 Mol. Hydrazincarbonsäure entstehen beizenziehende Farbstoffe (Patent 58069.) An Stelle von 2 Molekülen einer Hydrazincarbonsäure können nun auch Gemische von 1 Mol. verschiedener Hydrazinverbindungen mit 1 Mol. Hydrazincarbonsäure zur Anwendung kommen. — Von diesen so zu erhaltenden gemischten Hydrazinfarbstoffen haben sich diejenigen am brauchbarsten erwiesen, welche entstehen durch Condensation von 1 Mol. Dioxyweinsäure mit 1 Mol. *m*-Phenylhydrazincarbonsäure und je 1 Mol. Phenyl-, Tolyl-, Xylylhydrazin oder Phenylhydrazinsulfosäure. — Die Producte sind in Wasser schwer löslich und drucken und färben gelb.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. Verfahren zur Darstellung von nitrirtem Fuchsin und Methylviolett. (D. P. 59220 vom 30. April 1890, Kl. 22.) Durch Behandeln von Fuchsin oder Methylviolett mit einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure bei 0^0 entstehen werthvolle Nitrofarbstoffe. Der Farbstoff aus Methylviolett färbt Wolle, Seide sowie tannirte Baumwolle violettblau; das Nitroproduct aus Fuchsin färbt granatroth. Je nach der Menge der angewandten Salpetersäure entstehen mehr oder weniger nitrirte Producte.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen naphtalinhaltigen Indulins. (D. P. 59247 vom 27. Februar 1891, Zusatz zum Patente 56112[3]) vom 6. Juni 1890, Kl. 22.) In derselben Weise, wie durch Verschmelzen von Azofarbstoffen des (1.5)-Naphtylendiamins mit *p*-Phenyldiamin wasserlösliche, blaue Induline entstehen (Patent No. 56112), können auch aus den Combinationen des (1.8)-Naphtylendiamins indulinartige Producte erhalten werden; an Stelle der Azo-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 248.
[2]) Diese Berichte XXIV, 3, 846.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3, 496.

körper aus reinem (1.8)-Naphtylendiamin kann auch ein Gemisch derselben mit Azokörpern aus (1.5)-Naphtylendiamin Verwendung finden. Der Farbstoff zeigt einen noch stumpferen, graublauen Ton, im übrigen dieselben Eigenschaften wie der Farbstoff des Hauptpatentes.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Nitroso- (2.6)-Dioxynaphtalin. (D. P. 59268 vom 19. April 1890, Zusatz zum Patente 53915[1]), Kl. 22.) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das (2.6)-Dioxynaphtalin (aus Schäffer'scher β-Naphtol-β-monosulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) entsteht eine Nitroverbindung, welche, mit Chrom- oder Eisensalzen auf Baumwolle gedruckt oder auf mit Metallsalzen gebeizte Wolle gefärbt, licht- und luftechte dunkelbraune bis schwarzbraune Lacke bildet. Die Farbentöne sind alkalibeständig. — Die Darstellung dieser Nitroverbindung geschieht analog der im Hauptpatent beschriebenen Weise.

Joh. Rud. Geigy in Basel. Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen aus *p*-Nitrotoluolsulfosäure und *p*-Diaminen unter Benutzung des durch Patent 46252[2]) geschützten Verfahrens. (D. P. 59290 vom 4. October 1890, Kl. 22.) Aus *p*-Nitrotoluolsulfosäuren entstehen durch Condensation mit *p*-Phenylen- oder *p*-Toluylendiamin unter dem Einfluss von kaustischen Alkalien braune Farbstoffe, welche die Eigenschaft besitzen, sich auf der Faser diazotiren und combiniren zu lassen. Dieselben färben die ungebeizte Baumwolle rothbraun; beim Eintauchen in eine saure Nitritlösung wird die gefärbte Faser braunschwarz, und liefert nun mit alkalischer Naphtollösung bordeauxrothe, mit Resorcin und *m*-Phenylendiamin braune, mit α-Naphtylamin schwarze Töne von grosser Intensivität und Seifenechtheit. — Die oben genannten braunen Farbstoffe gehören vermuthlich zur Klasse der Azokörper.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 781.
[2]) Diese Berichte XXII, 3, 116.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Inhaltsangabe zu No. 19.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Organische Chemie.

Physiologische Chemie.

Bericht über Patente.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Sitzung vom 14. December 1891.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Ferd. Tiemann verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 6. December 1891 und legt sodann den ersten Jahrgang eines von Dr. Alfred Koch, Privatdocenten der Botanik an der Universität Göttingen, verfassten, dem Vorstande eingesandten Jahresberichtes über die Fortschritte in der Lehre von den Gährungs-Organismen vor.

Der nachstehende Aufruf zur Errichtung eines Denkmals für Eilhard Mitscherlich ist der Redaction mit dem Ersuchen um Aufnahme in die Protocolle der Gesellschaft zugestellt worden.

Aufruf.

Am 7. Januar 1894 sind es 100 Jahre, seit **Eilhard Mitscherlich** das Licht der Welt erblickte. Ein hochbegabter, genialer Chemiker, hat er sich um die Wissenschaft unsterbliche Verdienste erworben; er ist der Entdecker der Isomorphie und Dimorphie, er fand das Band auf, welches die Form der Körper mit ihrer chemischen Natur verknüpft; seine Forschungen verbreiten sich über alle Theile der Chemie; aber auch als Physiker und Geolog hat er wichtige Arbeiten geliefert und 40 Jahre den Lehrstuhl der Chemie an der Berliner Universität eingenommen als Nachfolger Klaproth's, des ersten Mineralchemikers seiner Zeit. Dankbar erinnern sich zahlreiche Schüler der ausserordentlich anregenden Vorträge ihres berühmten Lehrers, dessen Wirken auch für die Entwickelung der Pharmacie und der chemischen Industrie grosse Bedeutung erlangte.

Die unterzeichneten Freunde, Verehrer und Schüler Mitscherlich's haben sich vereinigt, um dem hochverdienten Forscher ein Denkmal zu errichten, welches hoffentlich am 7. Januar 1894 in Berlin enthüllt werden kann.

Sie richten an Alle, die mit ihnen Mitscherlich's Andenken ehren wollen, die Bitte, Geldbeiträge an den Schatzmeister des Comités, Commerzienrath Albert Arons, Berlin W. Mauerstr. 34, zu senden, über welche seinerzeit öffentlich quittirt werden wird.

Prof. Dr. von Baeyer, München; Prof. Dr. du Bois-Reymond, Geh. Med.-Rath; Prof. Dr. Ferd. Cohn, Geh. Reg.-Rath, Breslau; Prof. Dr. Finkener; Dr. S. W. Ewald; Prof. Dr. Fresenius, Geh. Rath, Wiesbaden; Prof. Dr. Gusserow, Geh. Med.-Rath; Prof. Dr. Hagenbach-Bischoff, Basel; Prof. Dr. A. W. von Hofmann, Geh. Reg.-Rath; Dr. Kunheim, Fabrikbes.; Prof. Dr. Landolt, Geh. Reg.-Rath; Dr. Gust. Lewinstein, Redakteur; Prof. Dr. Limpricht, Geh. Reg.-Rath, Greifswald; Prof. Dr. Otto, Braunschweig; Prof. Dr. Paalzow; Prof. Dr. Ostwald, Leipzig; Prof. Dr. von Pettenkofer, Geh. Med.-Rath, München; Prof. Dr. Scheibler, Geh. Reg.-Rath; Prof. Dr. Eilhard Schulze, Geh. Reg.-Rath; Prof. Dr. Thaer, Giessen; Prof. Dr. Wallach, Göttingen; Dr. Websky, Geh. Commerzienrath, Wüstewaltersdorf in Schlesien; Dr. Wedding, Geh. Bergrath; Prof. Dr. Joh. Zeman, Stuttgart,

sowie die Mitglieder des geschäftsführenden Ausschusses in Berlin:

Prof. Dr. Rammelsberg, Geh. Reg.-Rath, Vorsitzender, W. Schöneberger-Strasse 10; Prof. Dr. von Gneist, Wirkl. Geh. Ober-Justizrath; Prof. Dr. J. Roth; Dr. Töche-Mittler, Königl. Hofbuchhändler; Alb. Arons, Commerzienrath, Prof. Dr. Cochius, Direktor der Marg.-Schule, O. Iffland-Strasse 11, Schriftführer.

Der Redacteur fordert die Herren Autoren, welche Correcturen und Revisionen der für die Berichte eingesandten Mittheilungen selbst lesen, im Interesse einer correcten und ungestörten Drucklegung auf, die Correctur- und Revisionsabzüge so früh als irgend möglich der Druckerei wieder zuzustellen. Bei der Fertigstellung von Heft 18 habe die Druckerei die betreffenden Abzüge fast sämmtlich erst am letzten von der Geschäftsordnung der Redaction vorgesehenen Termine zurückerhalten. In Folge dessen habe der Revisor der Redaction am letzten Tage vor dem Abdruck etwa 14 Druckbogen zu erledigen gehabt. Eine solche Arbeit lasse sich in so kurzer Zeit, selbst wenn Revisor und Druckerei die Nachtstunden zu Hülfe nehmen, nicht mehr mit der erforderlichen Gründlichkeit bewältigen, und es sei in einem solchen Falle zumal nicht möglich, mit dem Lesen der letzten Revision eine sorgfältige Registrirung des sachlichen Inhalts der betreffenden Bogen zu verbinden, worauf die Redaction im Interesse einer schnellen Fertigstellung der Jahres-Inhaltsverzeichnisse dringen müsse. Wenn diese Vorkommnisse sich des Oefteren wiederholten, würde die Redaction gezwungen sein, in ihrer Geschäftsordnung andere Termine für Zurück-

sendung der Correcturabzüge zu normiren; sie hoffe indessen, durch die vorstehende Darlegung eine Beseitigung des erörterten Uebelstandes zu erreichen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Oehlert, G., Berlin;
Clos, Ad., Ludwigshafen a/Rh.;
Schleussner, Carl, Siegfeld, M., Johnson, Ed. S., Kronstein, A., Heidelberg;
Baumeister, W., Almenräder, K., Lindpaard, Chr., Basel.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Forshaw, Dr. Charles, Bradford (England) (durch G. C. Thomson und J. Morris);
Bernhardi, Dr. R., Hohenzollernstr. 5, Dortmund (durch V. Meyer und M. Dittrich);
Schmidt, Dr. R. H., Georgenstr. 35, Berlin NW. (durch F. Tiemann und J. Biedermann);
Overton, B., Hochstr. 14, Fluntern-Zürich (durch F. Feist und R. Scholl);
Slagle, Robert L., Allen, E. F., Ballard, H. H., Cameron, F. K., Hite, B. H., Muckenfuss, A. M., Ormiston, W. T., Weida, George F., Wolff, F. A., Johns Hopkins University, Baltimore, Ma., U. S. A. (durch J. Remsen und E. Renouf);
Dierbach, R., Helle, J., Wendt, G., chem. Univers.-Laborator., Greifswald (durch H. Limpricht und H. Schwanert);
Sternenberg, Eugen, Freiheit 103, Deutz (durch R. Behrend und J. Stobbe);
Crawford, George, Kepplerstr. 14, Tübingen (durch L. Meyer und K. Seubert);
Berghaus, Heinrich, Franke, Bruno, Schaum, Carl, chem. Univers.-Laboratorium, Marburg (durch Th. Zincke und W. Roser);

Ingle, Henry, Arcisstr. 1,
Banzhaf, Eugen, Göthestr. 44,
Gilbody, A. W.,
Reinhardt, Otto,
Chattaway, J. D.,
Wheelewright, E. W., } Arcisstr. 1,
} München (durch E. Bamberger und E. Buchner);

Weed, Henry L., Allegha. Univers., Alleghany, Penn. U. S. A. (durch L. M. Norton und H. P. Talbot);

Wagstaffe, E. A., Arcisstr. 1, München (durch W. Koenigs und E. Bamberger);

Hartmann, Chr.,
Thorp, F. H., } chem. Univers.-Laboratorium
Schlieper, F. W., Academiestr. 2
} Heidelberg (durch L. Gattermann und P. Jacobson);

Bylert, Dr. A. van, Bonhstraat, Breda (durch J. H. van 't Hoff und L. Aronstein);

Michaelis, Paul, Marienstr. 7,
Gibson, Dr. C. B., Friedrichstr. 108,
Dreesbach, Philipp, Friedrichstr. 44a,
Michaelis, Karl,
Loewy, Ernst,
Pistor, Gustav,
Stiessel, Karl,
Illgen, Herrmann, } Chausseestr. 2e,
Mach, Felix, Dresdenerstr. 91, III,
Uliztz, Gottfried, Schlegelstr. 1,
} Berlin (durch C. Friedheim und A. Rosenheim).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 46—47 (Pyridin-Quecksilber). Breslau 1891.

672. Mendelejeff, D. Grundlagen der Chemie. Uebers. von L. Jawein und A. Thilliot. Lfrg. 8 (Schluss). St. Petersburg 1891.

681. Frühling, R. und J. Schulz. Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien etc. 4. Aufl. Braunschweig 1891.

682. Winkler, Clemens. Lehrbuch der technischen Gasanalyse. 2. Aufl. Freiberg 1892.

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder: Hrn. Professor J. F. Eykman aus Amsterdam und Hrn. Dr. Rob. Hirsch aus Huddersfield.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
I. V.
W. Will.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 6. December 1891.

Anwesend die Herren: A. W. von Hofmann, S. Gabriel, J. F. Holtz, E. Jacobsen, H. Jahn, G. Kraemer, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt.

1. Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.
2. Die Sitzungstage der Gesellschaft im Jahre 1892 werden, wie folgt, festgesetzt:

Januar	am	11.	und	25.
Februar	»	8.	»	22.
März	»	14.	»	28.
April	»	11.	»	25.
Mai	»	9.	»	23.
Juni	»	13.	»	27.
Juli	»	11.	»	25.
October	»	10.	»	24.
November . . .	»	14.	»	28.
December . . .	»	12.	»	—

3. Es wird beschlossen, das 25jährige Jubiläum der Gesellschaft am 11. und 12. November 1892 zu feiern.

   Eine aus den Herren J. F. Holtz, E. Jacobsen, C. A. Martius, C. Scheibler, H. Wichelhaus, O. N. Witt bestehende Commission wird mit den Vorbereitungen dieser Feier betraut.

Der Vorsitzende:
A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Mittheilungen.

624. V. Merz: Vermerke über den Magnesiumstickstoff.

(Eingegangen am 28. November.)

Die Reactionsverhältnisse des Borstickstoffs und Magnesiumstickstoffs sind noch wenig untersucht worden. Ergänzende Studien mussten wünschenswerth sein. Die vorbereitenden Versuche, bei denen Hr. L. Ehmann und später die HHrn. Fireman und Dr. Paschkowezky in dankenswerther Weise behülflich gewesen sind, brachten hinsichtlich der Magnesiumverbindung ein Paar bemerkenswerthe beziehungsweise zur Demonstration im Vorlesungsversuch geeignete Beobachtungen.

Nach Briegleb und Geuther [1]) verwandelt sich das Magnesium beim Glühen in einem Stickstoffstrom bekanntlich in Stickstoffmagnesium, Mg_3N_2. Sie vertheilen Magnesiumfeile auf einige Porzellanschiffchen und erhitzen sie in einem Porzellanrohr, das in einem Windofen mit Schornstein liegt, unter Durchleiten von Stickstoff, möglichst schnell auf hohe Temperatur. Der Stickstoff wird lebhaft absorbirt, so dass vorgelegtes Wasser rasch zurücksteigt.

Um nun die Gasaufnahme beziehungsweise synthetische Bildung des Magnesiumstickstoffs experimentell bequem zu zeigen, wird zweckmässig so verfahren, dass man 1.5 — 2 g scharf getrocknetes Magnesiumpulver in eine circa 20 cm lange und 12 — 13 mm im Lichten weisende Eprouvette aus ganz schwer schmelzbarem Glase bringt. Am besten dient das Glas eines Verbrennungsrohrs. Der Eprouvette wird mittelst dicken Kautschukschlauchs ein etwas engeres Rohr dicht angezogen und dieses ist mit einer im Kautschukstopfen sitzenden Gaszuleitungsröhre und einer seitlich angeschmolzenen Gasableitungsröhre versehen. Man verbindet letztere durch nicht zu dünnen Kautschukschlauch mit einer in gefärbtes Wasser tauchenden, vertical gestellten, hohen, oben für einen Theil der Länge wieder heruntergebogenen Glasröhre und lässt nun durch den Apparat sorgfältig getrockneten und eventl., der Vorsicht halber, auch über glühendes Kupfer geleiteten Stickstoff (aus der Luft abgeschieden) strömen, bis zur Verdrängung aller Luft. Dann wird das Magnesium stark ausgebreitet und in der fast horizontal einzuspannenden Eprouvette mit zwei grossen Bunsen'schen Zwei- oder Dreibrennern möglichst hoch

[1]) Ann. Chem. Pharm. 123, 228.

erhitzt. Soweit sich Magnesium und Glas berühren, tritt bald intensive Schwärzung beziehungsweise die Bildung von Silicium ein. Nach 2 oder 3 Minuten (vom Beginn des Glühens an) sperrt man das Gaszuleitungsrohr der Eprouvette etwa durch eine Klemmschraube und nun hebt sich in der Steigröhre das vorgelegte gefärbte, etwa tief indigoblaue Wasser zusehends, so dass es die fast 3 Meter hohe Röhre in 2—3 Minuten erstieg. Es musste wieder Stickstoff zugeleitet werden — und konnte übrigens der Absorptionsversuch, zunächst mit so zu sagen identischem Erfolge, mehrfach wiederholt werden[1]).

Beim längeren Glühen (40—60 Minuten) im Stickstoffstrom geht das Magnesium in der Eprouvette gänzlich in Magnesiumstickstoff über. Dieser bildet eine leichte, lockere, unschwer zerbrechliche, dabei lichtgelbe, meistens schwach grünlich-graustichige Masse, welche hie und da einen orangenen Anflug zeigt, sich beim Erhitzen satter gelb und schliesslich rothbraun (oder als Pulver eher ziegelroth) färbt. Dem Glase haftet die Stickstoffverbindung wenig an und kann nahezu vollständig davon abgelöst werden. Sie riecht, an die Luft gebracht, so auf einem geräumigen Uhrenglas vertheilt, bald deutlich nach Ammoniak und giebt mit nahe gebrachter Salzsäure, insbesondere beim Anhauchen, recht hübsch die Salmiakreaction. Mit nicht zu viel Wasser vermischt, löscht sich das Stickstoffmagnesium ähnlich wie gebrannter Kalk. Es erfolgt heftige Erhitzung, Dampfbildung, starke Volumenzunahme und zudem aber ein Farbenwechsel, indem an Stelle des Magnesiumstickstoffs weisses Magnesiumdihydroxyd tritt. Ammoniak entweicht hierbei, wie bekannte Proben zeigen, in grosser Menge.

Noch anschaulicher wird der durch Magnesiumstickstoff vermittelte Uebergang des Luftstickstoffs in Ammoniak, wenn man zu 1.5—2 g Magnesiumverbindung auf dem Boden eines geräumigen Kolbens (1.5—2 Liter) das erforderliche Wasser setzt. Beinahe sofort entsteht stossweise Ammoniak, wie das Zurückfahren des Experimentators von der Mündung des Kolbens beim Riechversuch und das augenblickliche Blauwerden eingeführter langer, breiter Streifen feuchten rothen Lackmuspapiers oder das Braunwerden solcher Streifen gelben Curcumapapiers es beweisen. Versenkt man in den Kolben ein paar mit starker Salzsäure befeuchtete Federbärte, welche in einer Glassröhre sitzen mögen, so verschwindet diese ganze Vorrichtung rasch in weissen, undurchsichtig dichten Salmiakwolken.

---

[1]) Versuche bei noch höherer Temperatur unter Benutzung der Gebläseflamme, fielen weniger günstig aus. Das Wasser erstieg oben angegebene Höhe erst in 4—5 Minuten. Auch macht diese Art der Versuchsausführung (wegen des Manipulirens mit der Gebläseflamme) mehr Umstände.

Selbstverständlich übrigens wird sich der Absorptionseffect durch die Anwendung grösserer Magnesiummengen durchweg noch sehr erhöhen lassen.

Die Versuche im Kolben gelingen übrigens ungefähr gleich gut mit einem Präparat, das durch 20—25 Minuten langes Glühen von Magnesium im Stickstoffstrom bereitet wurde. Und auch das Gemisch aus Magnesiumstickstoff mit vieler Magnesia, welches beim Verbrennen des Magnesiums unter beschränktem Luftzutritt[1]) (so im Tiegel mit durchlochtem Deckel) entsteht, kann gebraucht werden.

Magnesiumstickstoff demonstrirt sich übrigens von selbst beim Circuliren in der Zuhörerschaft wieder und wieder durch den ausgesprochenen Geruch nach Ammoniak.

Briegleb und Geuther führen an, dass Magnesium und Ammoniak erst bei Temperaturen, wo dieses Gas eine Zersetzung für sich erleiden muss, auf einander wirken. Sie benutzten für die Darstellung ihres Magnesiumstickstoffs auch nicht Ammoniak, sondern allein Stickstoff.

Und doch lässt sich im bequemen Vorlesungsversuch zeigen, dass erstes Gas und wenigstens pulverförmiges Magnesium leicht reagiren. Selbstverständlich muss das Ammoniak von aller Feuchtigkeit und von Kohlendioxyd frei sein. Es wurde aus mit Aetznatron versetztem conc. Salmiakgeist durch Erwärmen entwickelt und nach einander durch einen Aetzkalithurm, zwei Aetzkalkthürme und ein gut $1^1/_2$ Meter langes Rohr mit Aetzkalkstücken geleitet. Dann strömte das trockne Ammoniak in eine Kugelröhre aus möglichst schwer schmelzbarem Glas, welche $1—1^1/_4$ g Magnesiumpulver (scharf getrocknet) enthielt, und endlich durch ein kleines U-förmiges Kalirohr in vorgelegtes Wasser. Sobald sich der Gasstrom so zu sagen rückstandslos in diesem verliert und also keine Luft mehr enthält (was allerdings erst nach ziemlich langer Zeit eintritt), kann das Magnesium erhitzt werden. Die Flamme eines Bunsen'schen Einbrenners reicht bei gutem Gasdruck mehr wie aus. Nach dem Vorwärmen und (bei dem eingehaltenen Verfahren) 1—2 Minuten langem Erhitzen, stellte sich plötzlich ein viel lebhafteres Glühen resp. eine förmliche Entzündung ein, welche soweit ersichtlich von einem oder doch nur wenigen Punkten am Rande der Magnesiumoberfläche ausging und mit mässiger Geschwindigkeit auch dann über dieselbe fortschritt, wenn die Gasflamme sofort entfernt wurde. Doch entgingen in diesem Falle, wenigstens meistens, kleine Mengen von Magnesium der Verbrennung.

Noch etwas vor der eigentlichen Entzündung bildete sich merklich und während der Verbrennung stromweise ein in Wasser nicht mehr lösliches Gas. Dasselbe ist (leichte Brennbarkeit, Art der Flamme u. s. w.) wenigstens in der Hauptsache, offenbar Wasserstoff. Nach drei bis vier Minuten von der Entzündung an, hörte die Wasserstoffentwicklung bei ungeändertem, nicht allzustarkem Erhitzen zwar nicht ganz auf, wurde aber sehr unbedeutend.

[1]) Mallet, Jahresbericht der Chemie 1878, 241

Ein paar quantitative Bestimmungen über die Verhältnisse beim obigen Verbrennungsvorgang schienen angezeigt zu sein. Angewandt wurde durch scharfes Trocknen (180—200°) von anhaftender Feuchtigkeit befreites Magnesiumpulver. Versuchsausführung wie früher. Die Gewichtszunahme des Metalls im Ammoniakstrom ist, nach je 15 bis 20 Minuten währendem Glühen, 2—3 mal bestimmt worden. Sie betrug bei der zweiten Wägung, obschon der Magnesiumstickstoff in der Kugelröhre nach der ersten Wägung (mittelst eines Drahthakens) möglichst zertrümmert und zerkleinert worden war, nur etwa $^1/_3$ bis $^2/_3$ pCt. vom Gewicht des Magnesiums und war bei der dritten Wägung ganz unbedeutend.

Nachfolgende Daten über die Gewichtszunahme des Magnesiums beim wiederholten Glühen im Ammoniakgas bezeichnen dieselbe in Procenten der entstandenen Verbindung. Die Formel des Briegleb-Geuther'schen Magnesiumstickstoffs, Mg_3N_2, erheischt 28 pCt. Stickstoff.

a)	26.09	26.49	26.59	pCt. Stickstoff.
b)	26.35	26.96	—	» »
d)	26.42	26.76	—	» »
c)	26.44	26.60	—	» »

Nach diesen Resultaten verbrannten im Ammoniakgas circa 95 pCt. des Magnesiums zu Magnesiumstickstoff. Das übrige Metall wirkte schwärzend beziehungsweise offenbar reducirend auf das Glas der Kugelröhre ein und blieb daher unazotirt[1]).

Wasserstoff ist im normalen Magnesium-Ammoniakderivat nicht enthalten. Die (soweit möglich durchgeführte) Verbrennung dreier Präparate im Sauerstoffstrom ergab zwar 0.10, 0.25 und 0.13 pCt. Wasserstoff. Doch sind diese Mengen unerheblich und müssen durch einen geringen Gehalt des sehr leicht zersetzlichen Magnesiumstickstoffs an Magnesiumdihydroxyd erklärt werden.

---

[1]) Bei den obigen Versuchen diente Magnesium aus zwei verschiedenen Bezugsquellen. Nachträgliche drei Versuche mit noch anderem Magnesium ergaben eine Stickstoffaufnahme zu 27.12, 26.71 und 26.72 pCt. (bezogen auf das Verbrennungsproduct). Sie sind einige Monate später ausgeführt worden. Merkwürdiger Weise hielten die Kugelröhren, welche doch aus demselben Vorrath böhmischen Glases wie früher angefertigt worden waren, jetzt bei diesen und auch anderen Versuchen ein mehr als einmaliges Glühen absolut nicht mehr aus, obschon die übrigen Eigenschaften des Glases, soweit zu erkennen, noch die gleichen waren.

Compactes Magnesium, z. B. blanker, in kleine Stücke zerschnittener Draht überzieht sich beim Erhitzen im Ammoniakstrom mit etwas Stickstoffverbindung und wird dann nur sehr schwer weiter angegriffen.

Beim lange fortgesetzten Glühen im Ammoniakstrom geht das Gewicht des Magnesiumstickstoffs in die Höhe und zwar zweifelsohne in Folge Oxydation, weil eben alle und jede Spur Feuchtigkeit oder Luft nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Verbrennung des Magnesiums im Ammoniakstrom erfolgt bei einer Temperatur, wo reiner Stickstoff auf dasselbe nur langsam einwirkt und das Ammoniak, wie übrigens aus schon Gesagtem folgt, sich noch sehr wenig dissociirt.

Wird der bei der Magnesium-Ammoniakreaction frei gewordene Wasserstoff aufgefangen (d. h. von vor Eintritt der lebhaften Reaction bis nach deren Beendigung), so ergiebt sich per 1 g Magnesium circa 1 Liter (uncorr.). Das Gewichtsverhältniss dieses Wasserstoffs zu dem vom Magnesium gebundenen Stickstoff (erste Wägung) wurde bei vier Versuchen wie 3.18, 3.10, 3.02 und 3.11 zu 14 befunden, statt 3 : 14.

Zwei Versuche mit Magnesium und Stickstoff ergaben bei je halbstündigem Erhitzen auf Temperaturen, wo Ammoniak und jenes Metall schon leicht reagiren, Präparate mit 6.9 und 11.4 pCt. Stickstoff (nach Gewichtszunahme). Bei fortgesetztem, wieder halbstündigem, nun relativ starkem Glühen des II. Präparats (mit 2 Bunsen'schen Dreibrennern) stieg der Stickstoffgehalt auf 24.8 pCt.

In einem III. Fall wurde Magnesium eine Stunde und dann noch eine halbe Stunde, wie zuletzt angegeben, im Stickstoffstrom geglüht. Das Reactionsproduct enthielt 25.2 beziehungsweise 25.3 pCt. Stickstoff.

Noch sei erwähnt, dass die Azotirung auch relativ erheblicher Mengen von Magnesium durch Ammoniak im Verbrennungsrohr, soweit ein paar Versuche beweisen können, unschwer gelingt. Sie erfolgt unter langsam schreitender, aber lebhafter Verbrennung.

Näheres über die Darstellungs-, sowie über Reactionsverhältnisse des Magnesiumstickstoffs später. Auch soll ermittelt werden: ob das Magnesium nicht, wenigstens hie und da, zur Desazotirung organischer Stoffe benutzt werden kann.

Zürich, Universitätslaboratorium.

625. Paul Jannasch und Rob. Niederhofheim: Ueber quantitative Metall-Scheidungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.

III. Mittheilung[1]).

(Eingegangen am 5. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Eine neue Trennung von Zink und Mangan.

Erst ganz kürzlich (a. a. O.) theilte der Eine von uns zusammen mit J. Franzek eine neue Methode der Trennung von Mangan, Kobalt und Nickel mit, welche auf der Fällbarkeit des Mangans aus einer kali-alkalischen Doppelcyanürlösung der betreffenden Metalle durch Wasserstoffsuperoxyd beruhte, während hierbei Kobalt und Nickel gelöst bleiben.

Mit ebenso gutem Resultate ist nunmehr dieselbe Form der Trennung auch für Mangan und Zink durchgeführt worden, einer Methode, welche, was absolute Genauigkeit anlangt, hinter dem früheren Verfahren (Fällung des Mangans in stark salmiakhaltiger und ammoniakalischer Lösung) in keiner Weise zurücksteht und in der Art der Ausführung als gleich einfach und expeditiv bezeichnet werden kann.

Beschreibung der Methode.

Je 0.5 g Mangansulfat und Zinkvitriol werden in einer mit Ausguss versehenen grossen Platinschale in 50 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm einer 10 procentigen Kaliumcyanidlösung versetzt, worauf man noch 10 ccm einer 25 procentigen Kalilauge hinzufügt und nun so lange mit einem Platinspatel umrührt, bis sich aller Niederschlag fast vollständig gelöst hat. Es erfolgt jetzt die Fällung des Mangans mit 50—60 ccm reiner Wasserstoffsuperoxydlösung und Erwärmung des Niederschlages (bedeckt) 15—20 Minuten lang auf dem kochenden

---

[1]) cf. die I. Mittheilung im Journal für prakt. Chem. 1891 N. F. 43, 402 und die II. in dies. Ber. XXIV, 3204. — In einer Mittheilung in der Chemiker-Zeitung (Jahrg. 1891, 1085 und diese Berichte, letztes Heft, No. 589) beanspruchen Donath und Jeller die Priorität der von Mac Gregory und mir a. a. O. mitgetheilten neuen Trennung von Mangan und Zink. Es war uns diese Arbeit unbekannt geblieben, da wir uns nicht in dem Besitz des angeführten Repertoriums der analytischen Chemie befinden. Darnach haben Mac Gregory und ich zuerst die bestimmten und genauen Verhältnisse festgestellt, unter denen allein nur obige Trennung quantitativ sicher gelingt.

Neuerdings gebe ich bedingungslos unserer im Vorhergehenden beschriebenen neuen Trennung von Mangan und Zink den Vorzug, weil dieselbe bei gleicher Genauigkeit die bei der früheren Methode unumgänglich nothwendigen grossen Ueberschüsse an Reagentien vermeiden lässt. P. Jannasch.

Wasserbade, um alsdann in eine zweite geräumige Platinschale abzufiltriren und mit heissem Wasser auszuwaschen. Ist das Filtrat völlig erkaltet, so übersättigt man dasselbe mit Salzsäure (30 ccm concentrirte Säure), giesst es in eine Berliner Porzellanschale zurück[1]), verdampft darin bis zur Trockne, erhitzt den Rückstand im Luftbade wenigstens eine halbe Stunde auf 110—115°, löst ihn wieder in Wasser auf unter Zusatz von 15—20 Tropfen verdünnter Salzsäure, filtrirt von der wohl selten fehlenden, abgeschiedenen Kieselsäure ab und fällt schliesslich das Filtrat kochend in der vorgeschriebenen Weise mit Natriumcarbonat aus, um später das Zink als Oxyd zu wägen. Das geglühte Zinkoxyd muss sich in verdünnter Essigsäure klar lösen; ein darin unlöslicher Rest besteht entweder aus Kieselsäure oder aus Thonerde, resp. aus beiden Verunreinigungen, von denen letztere fast regelmässig auftritt, manchmal sogar in bedeutenden Quanten, wenn man die alkalische Manganhyperoxydhydratfällung längere Zeit nicht in einem Platingefäss, sondern in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt. Selbstverständlich ist bei dieser Trennungsmethode die Anwendung unreiner Reagentien, welche Thonerde, Kieselsäure u. s. f. enthalten, ausgeschlossen. Zu beachten hat man ferner noch, dass der mit heissem Wasser ausgewaschene Manganniederschlag leicht etwas Kali einschliessen kann, was sich durch Ausglühen vor dem Gebläse nur schwierig beseitigen lässt; es ist daher eine Auflösung des Niederschlages in verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart einer kleinen Menge Oxalsäure (nicht über 0.3 g) und die nochmalige Ausfällung des Mangans in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd anzurathen.

Resultate.

I. Analyse: 0.5370 g Mangansulfat und 0.5624 g Zinkvitriol gaben 0.1915 g Mn_3O_4 = 0.1781 g MnO und 0.1609 g Zinkoxyd.

II. Analyse: 0.4814 g Mangansulfat und 0.5861 g Zinksulfat lieferten 0.1711 g Mn_3O_4 = 0.1591 g MnO und 0.1655 g Zinkoxyd.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
MnO	33.16	33.05	33.37 pCt.[2])
ZnO	28.61	28.24	28.22 »

Wir hoffen bald über weitere quantitative Bestimmungen und Trennungen unter Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd berichten zu können. Gegenwärtig arbeiten wir an den Trennungen von Kupfer und

[1]) Wegen des in dem käuflichen Wasserstoffsuperoxyd in nicht geringer Menge vorhandenen Natriumnitrates.

[2]) Das uns zur Verfügung stehende Präparat enthielt die obige Menge.

Zink, Kupfer und Nickel, Blei und Zink, sowie von Wismuth und Zink. Die Grundlagen hierzu sind bereits ermittelt und bedarf es nur noch der feineren Ausarbeitung der Methoden.

Was im Besonderen das Verhalten des Kupfers gegen Wasserstoffsuperoxyd anlangt, so wollen wir am Schluss dieser Arbeit nicht unerwähnt lassen, dass schwach ammoniakalische und nur kleinere Mengen von Ammonsalz enthaltende Kupferlösungen von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd vollständig gefällt werden, so dass in den Filtraten Schwefelammonium nicht die geringste Spur von Kupfer mehr anzeigt. Diese Niederschläge sind dunkel graugrün gefärbt und auch nach längerem Kochen farbenbeständig.

Die alkalischen Doppelcyanürlösungen des Kupfers werden gleichfalls nach längerem Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd gefällt, während auch hierbei viele andere Metalle gelöst bleiben.

Mit dem Studium aller dieser für die quantitative Analyse beachtenswerthen Erscheinungen sind wir jetzt beschäftigt.

Heidelberg. Universitätslaboratorium, im December 1891.

---

626. U. Kreusler: Ueber die directe Vereinigung des Chlors mit Metallen.

(Eingegangen am 5. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Eine Abhandlung von Gautier und Charpy[1]: »Ueber die directe Vereinigung der Metalle mit Chlor und Brom« veranlasst mich, einer vor längerer Zeit schon gemachten Gelegenheitswahrnehmung kurz zu gedenken, welche das passive Verhalten gewisser Metalle entgegen trockenes Chlorgas zum Gegenstand hat und zu einem entsprechenden Vorlesungsversuch zu verwerthen sein dürfte.

Unter den Beispielen zur Demonstration der Verbrennung im Chlorgas figurirt in den Lehrbüchern eine Spirale von dünnem Messingdraht, die man zur Erleichterung des Feuerfangens noch mit einem Bausch von unechtem Blattgold oder dergl. versieht. Gewöhnlich ist dabei nur schlechtweg von Chlor, zuweilen aber von trockenem Chlorgas die Rede. In der Regel erspart man sich wohl für derartige Zwecke das Trocknen, und der Versuch gelingt dann bekanntlich sehr leicht. Als ich mich zufällig einmal des getrockneten Gases bediente, versagte derselbe wider Erwarten, und die Metalloberflächen erhielten

---

[1]) Compt. rend. 113, 597—600.

sich vollkommen blank. Das Gedenken in gewissem Sinne verwandter Erscheinungen, wie sie für die Verbrennung mit Sauerstoff bekanntlich neuerdings constatirt wurden, half über die momentane Verlegenheit weg: es genügte, ein Tröpfchen Wasser irgendwie in das Gefäss fallen zu lassen oder einen befeuchteten Glasstab hineinzuhalten, um sofortige Entzündung herbeizuführen und das Metall in der gewohnten Weise energisch verbrennen zu machen.

Es mag noch erwähnt sein, dass das betreffende Gas keineswegs mit besonderer Sorgfalt getrocknet worden war. Man hatte es einfach durch eine Schwefelsäure enthaltende Waschflasche geleitet und in trockene Flaschen, unter Verdrängung der darin enthaltenen gewöhnlichen Luft, aufgesammelt. — Gepulvertes Antimon entzündet sich in dem Gas ohne Weiteres, sei es, dass es hier der Mitwirkung von Feuchtigkeit überhaupt nicht bedarf, oder dass die erforderte Spur dem Materiale anhaften mochte.

Versuchsanstalt der landwirthschaftl. Akademie Poppelsdorf, im December 1891.

---

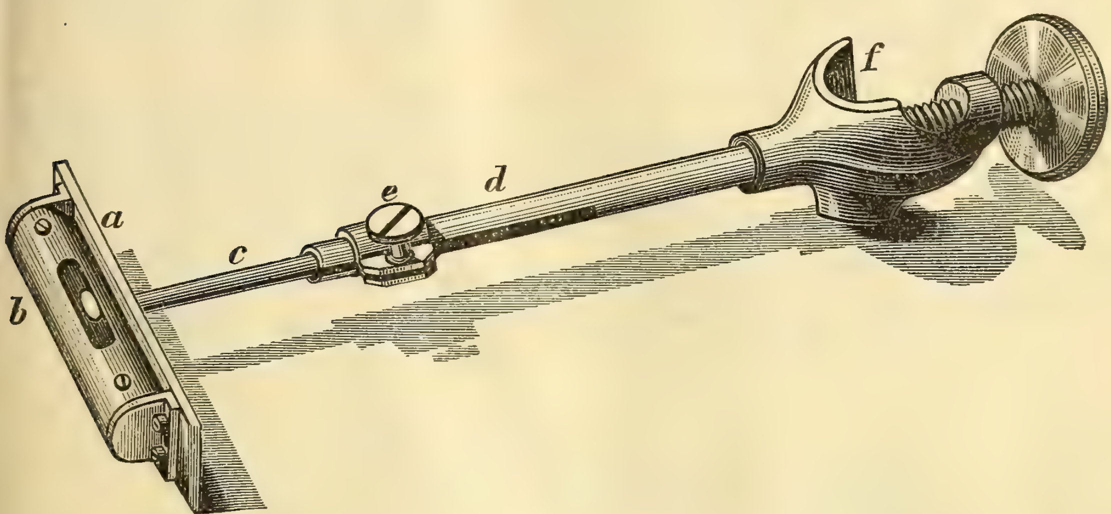
627. G. Lunge: Einstellungslineal für gasometrische Arbeiten.

(Eingegangen am 7. December, mitgetheilt von Herrn W. Will.)

Bei der Messung von Gasen muss man sehr häufig zwei Quecksilberkuppen genau auf dasselbe Niveau einstellen. Wenn man kein Kathetometer zur Verfügung hat, so kann man sich, wie ich bei Gelegenheit früherer Mittheilungen hervorgehoben habe, häufig die Aufgabe dadurch erleichtern, dass man auf eine horizontale Baulinie, etwa ein Fensterkreuz, ein Mauersims eines gegenüberliegenden Gebäudes u. dgl. visirt. Dieses Mittel ist jedoch nicht immer zugänglich oder bequem. Ich hatte daher, als ich das »Gasvolumeter« (diese Berichte 1890, 440) construirte, hieran eine Vorrichtung zum Einstellen zweier Quecksilberkuppen auf dieselbe Horizontale angebracht, welche ich damals zu beschreiben unterliess, weil ich annahm, dass die Sache zu einfach sei, um eine genauere Besprechung zu erfordern. Uebrigens hat H. Rey in einer Mittheilung über die Anwendung des Gasvolumeters zu Tensionsbestimmungen (Zeitschr. für angewandte Chemie 1890, 512) die von mir construirte und seitdem in unserem Laboratorium stets angewendete Vorrichtung schon beschrieben. Oeftere Besuche von Fachgenossen haben mir aber gezeigt, dass jene kleine Vorrichtung, die ich ein »Einstellungslineal« nennen möchte, keineswegs

allgemeiner bekannt ist, obwohl sie für sehr praktisch erkannt wird. Ich erlaube mir deshalb, sie hier abzubilden und zu beschreiben, um so mehr, als sie bei beliebigen anderen Ablesungen der Art Anwendung finden kann.

a ist ein Messinglineal von beliebiger Länge mit völlig glatt gehobelter Oberkante. Hieran ist vorn die Wasserwaage *b*, hinten der runde Stiel *c* befestigt; dieser ist in der Hülse *d* sowohl der Länge nach verschiebbar, als auch um seine Axe drehbar, wobei die Stellschraube *e* eine Feststellung gestattet. Die Hülse *d* geht hinten in den Muff *f* über, welcher auf derselben Stativstange, die auch für das Gasmessrohr bezw. Reductionsrohr dient, aufgesteckt wird.



Der Gebrauch des Instrumentes ist wohl selbstverständlich. Nachdem man die beiden auf einander einzustellenden Quecksilberkuppen zunächst ungefähr auf dieselbe Höhe gebracht hat, bringt man durch Verstellen von *f* und Herausziehen von *c* aus *d* das Lineal *a* vor die beiden zu vergleichenden Röhren und seine Oberkante ein wenig unterhalb der abzulesenden Kuppen. Durch Drehen von *c* in *d* bemerkt man, dass die Luftblase der Libelle *b* genau im Mittelpunkt einsteht. Die Oberkante von *a* ist nun genau in der Horizontale und man wird die darüber oben hervorragenden Quecksilberkuppen nun ganz genau in die gleiche Horizontale einstellen können, auch wenn die beiden Röhren um die Länge des ganzen Lineales von einander entfernt sind.

Das (übrigens von jedem Mechaniker nach der Abbildung leicht anzufertigende) Einstellungslineal wird von C. Desaga in Heidelberg geliefert.

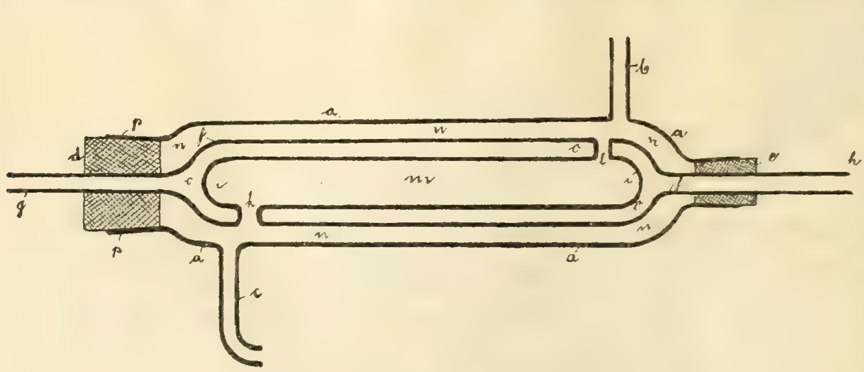
Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

628. Ferd. Evers: Ein neuer Glaskühler für das Laboratorium.

(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Für das Laboratorium schien es mir angezeigt, einen Kühler zu construiren, der bei geringeren Dimensionen die Kühlfähigkeit des Liebig'schen übertrifft, so dass mittelst verhältnissmässig kleinen Kühlers auch sehr niedrigsiedende Substanzen ohne besondere Verluste destillirt werden können. Der nebenstehend abgebildete Apparat, dessen Herstellung und Vertrieb ich der Firma Ephraim Greiner in Stützerbach i. Thüringen übertragen habe, und der derselben bereits für das deutsche Reich patentirt ist, löst obige Aufgabe in vorzüglicher Weise.

Derselbe beruht auf dem Princip der Aussen- und Innenkühlung und besteht aus drei Cylindern *a*, *f* und *i*. Der innere Cylinder *i* wird innerhalb des mittleren *f* von letzterem durch kleine Verbindungsstücke *k* und *l* gehalten, durch welche der innere Kühlraum *m* mit dem äusseren *n* correspondirt. Der mittlere, also mit dem inneren zu einem Ganzen vereinigte Cylinder *f* streicht mit seinen beiden



verengten Enden durch die beiden durchbohrten Gummistopfen *d* und *e* des äusseren Cylinders, kann aus letzterem bequem herausgenommen und bei etwaigem Zerspringen ersetzt werden. Das Kühlwasser tritt bei *b* ein, umspült den Cylinder *f* und dringt zugleich bei *l* in den inneren Kühlraum *m*, aus welchem es bei *k* nach *c* abfliesst. Das Destillat tritt durch *g* in den zwischen den Cylindern *f* und *i* befindlichen Raum *o* ein, durchströmt diesen und verlässt ihn durch die Röhre *k*.

Da dem zu kühlenden Stoffe, wie dem Kühlwasser eine grosse Oberfläche geboten wird, findet ein intensiver Wärmeaustausch statt. Bei einer Länge von 30 cm condensirte dieser Kühler noch die Dämpfe von bei 32° siedenden Flüssigkeiten ohne nennenswerthen Verlust, wodurch er beim quantitativen Arbeiten bei der fractionirten Destillation niedrigsiedender Flüssigkeiten sehr geeignet wird. Ein weiterer Vorzug des Apparates ist der, dass zur Kühlung verhältniss-

mässig wenig Kühlwasser erforderlich ist, ein Vortheil besonders da, wo keine Wasserleitung zur Verfügung steht. Auch als Rückflusskühler ist derselbe allen anderen vorzuziehen.

Die Reinigung des Kühlers von harzigen oder ähnlichen Verunreinigungen geschieht entweder mittelst der bekannten Lösungsmittel oder nach Ablaufenlassen des Kühlwassers durch Durchleiten von strömendem Wasserdampf.

Düsseldorf, den 2. December 1891.

629. H. Kiliani: Zur Kenntniss des Digitonins.

(Eingegangen am 8. December.)

Eine kürzlich erschienene Mittheilung von Houdas[1]): »Recherches sur la digitaléine» enthält mehrere Irrthümer, welche durch die folgenden Zeilen berichtigt werden sollen.

Houdas behauptet zunächst, der in Wasser lösliche Antheil der Digitalisglycoside, welchem Nativelle[2]) den Namen Digitalëin gegeben hatte, bestände »pour la presque totalité« aus einer Substanz, nämlich dem von Schmiedeberg[3]) und mir[4]) als Digitonin bezeichneten Glycoside, weshalb es überflüssig sei, den letzteren Namen neu einzuführen; unser Digitonin müsse vielmehr Digitalëin heissen. Um dies zu beweisen, hat Houdas sein Ausgangsmaterial in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung fractionirt durch Aether gefällt. Er schreibt dann: »Dans tous ces précipités nous avons pu retirer le même corps cristallisé.« Das bezweifle ich keinen Augenblick, allein bei Anwendung richtiger Methoden und der nöthigen Sorgfalt wird er aus allen diesen Niederschlägen auch noch andere Substanzen ausziehen können; denn meine umfassenden Arbeiten über die fraglichen Glycoside, deren Veröffentlichung einem späteren Zeitpunkte vorbehalten bleibt, bestätigen vollkommen die Angabe Schmiedeberg's, dass Nativelle's Digitalëin aus einem Gemenge von 7—8 verschiedenen Substanzen besteht. Das Glycosid, welches Schmiede-

[1]) Compt. rend. **113**, 648.

[2]) Journ. de pharm. IV, 9, 256. Anm. und nicht erst ibid. **20**, 81, wie Houdas citirt.

[3]) Arch. exper. Path. **3**, 16.

[4]) Diese Berichte XXIII, 1555.

berg Digitonin nannte, und welches er zuerst in wenigstens annähernd reinem Zustande isolirte, macht höchstens 60 pCt. der ganzen Masse aus und unterscheidet sich namentlich im wirklich reinen krystallisirten Zustande (z. B. betreffs seiner Löslichkeit [1]) so scharf von dem amorphen Gemenge Nativelle's, dass auch nicht der mindeste Zweifel gegen die Berechtigung einer gesonderten Benennung dieses chemischen Individuums auftauchen kann.

Die ganz richtige Beobachtung, dass concentrirte wässrige Digitoninlösungen bei vorsichtigem Zusatze von Amylalkohol zu einem Krystallbrei erstarren, veranlasste ferner Houdas zu ähnlichen Versuchen mit anderen Alkoholen; er erhielt dabei gleiche Resultate und fasst diese, ohne Mittheilung von Beleganalysen, in folgendem Satze zusammen: »Lorsqu'on ajoute, à une solution de digitaléine, un alcool de la série grasse, on obtient une combinaison cristallisée d'alcool et de digitaléine hydratée.« Diese Behauptung ist aber, wenigstens soweit der von mir benutzte Aethylalkohol in Frage kommt, ganz entschieden unrichtig. Meine Versuche führten vielmehr zu folgenden Ergebnissen: Das nach früheren Angaben aus 85procentigem Alkohol krystallisirte Digitonin nimmt an der Luft sehr leicht constantes Gewicht an und enthält dann 5 Mol. Krystallwasser, welches rasch bei 110° entweicht. Eine weitere Abgabe von Wasser erfolgt erst bei eintretender Zersetzung; die Formel des bei 110° getrockneten Digitonins ist also $C_{27}H_{46}O_{14}$ zu schreiben und nicht $C_{27}H_{44}O_{13} + H_2O$, wie ich dies seinerzeit that.

I. 0.4008 g lufttrockene Substanz verloren bei 110° 0.0522 g an Gewicht.

II. 0.7408 g verloren 0.0944 g.

III. 0.1979 g lufttrockene Substanz gaben 0.3474 g Kohlensäure und 0.1458 g Wasser.

Berechnet für $C_{27}H_{46}O_{14} + 5H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	
H_2O	13.16	13.02	12.74	—	pCt.
C	47.37	—	—	47.88	«
H	8.19	—	—	8.18	«

Würde sich etwa an Stelle von 3 Mol. Wasser nur 1 Mol. Alkohol befinden, so ergäbe sich schon ein Kohlenstoffgehalt von 51.4 pCt. von den anderen Alkoholen dürfte aber zum Mindesten der Methylalkohol sich in dieser Beziehung kaum anders verhalten als sein nächster Verwandter.

Ferner glaubt Houdas, welcher im Uebrigen verschiedene meiner früher veröffentlichten Beobachtungen bestätigt, die Formel, welche ich dem Digitonin zuschrieb, beanstanden zu müssen, einerseits weil

[1]) Diese Berichte XXIV, 340.

seine Analysen um ca. 0.8 pCt. Kohlenstoff weniger ergaben als die meinigen, hauptsächlich aber deshalb, weil ich in meiner Spaltungsgleichung das Digitoresin (so nannte Schmiedeberg ein bei jener Spaltung auftretendes Harz) nicht in Rechnung gezogen hätte. Darauf habe ich Folgendes zu erwidern.

1. Die Verbrennungen des Digitonins sowie sämmtlicher verwandter Substanzen ergeben nur bei sorgfältigster Ausführung richtige Resultate, weil bei denselben durch trockene Destillation auf der einen Seite eine grosse Menge sehr leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe, auf der anderen aber eine sehr schwer verbrennliche, coaksartige Kohle entsteht. Ich bringe deshalb sämtliche Substanzen in ein Platinschiffchen, welches vorher mit frisch ausgeglühtem Kupferoxyd beschickt wurde, und verbrenne sehr langsam im Sauerstoffstrome.

2. Das reine Digitonin liefert laut meiner oben citirten zweiten Mittheilung bei der Spaltung mit Salzsäure die von mir beschriebenen Endproducte der Zersetzung in so glatter Weise, wie man sich dies bei einem derartigen Processe nur wünschen kann.

3. Schmieren als Ausgangspunkte für die Aufstellung von Formeln zu benutzen, ist allerdings nicht meine Gewohnheit; zu derartigen Fundamentbauten scheint mir die Anwendung von solideren Bausteinen am Platze zu sein und im speciellen Falle ist glücklicher Weise an solchen kein Mangel.

Endlich theilt Houdas noch mit, dass es ihm gelungen sei, das Digitonin durch Anwendung von sehr verdünnter Säure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Abspaltung von Zucker in zwei Glycoside zu zerlegen. Genaueren Angaben über diese merkwürdige Beobachtung darf man jedenfalls mit grosser Spannung entgegensehen.

Ich benutze schliesslich diese Gelegenheit, um zu constatiren, dass das »Digitalin crist.«, welches sich in den meisten Preislisten für Chemikalien aufgeführt findet, nach meinen Versuchen nichts Anderes ist als nahezu oder auch völlig reines Digitonin. Um sich hiervon zu überzeugen, darf man nur eine kleine Probe in möglichst wenig (in der Regel 8—10 Theilen) 85procentigem kochenden Alkohol lösen und in den im Verlaufe von 12 Stunden sich reichlich abscheidenden Krystallen, nachdem sie lufttrocken geworden, das Krystallwasser bestimmen. Kein anderes Digitalisglycosid zeigt ein gleiches Verhalten. Da überdies gerade das Digitonin als Arzneimittel für Herzleiden völlig werthlos ist, wäre es sehr angezeigt, behufs Vermeidung von Verwechslungen jenes Präparat nicht als »Digitalin crist.« zu bezeichnen, sondern ihm seinen richtigen Namen »Digitonin« beizulegen.

Anhangsweise mögen noch einige Notizen über die Löslichkeit dieses Glycosides Platz finden: Das krystallisirte Digitonin giebt selbst

mit 600 Theilen kalten Wassers noch keine ganz klare Lösung; mit 50 Theilen warmen Wassers erhält man eine stark opalisirende Flüssigkeit; das schon von Nativelle und Schmiedeberg beobachtete auffallende Schäumen der wässrigen Lösungen konnte ich selbst bei einer Verdünnung von 1 : 2000 noch wahrnehmen. In 50 Theilen 50 procentigen Alkohols löst sich das Glycosid dagegen klar und ohne Schaumbildung. Die Substanz enthält auch nach häufigem Umkrystallisiren aus Alkohol immer noch Spuren von Asche (ca. 0.05 pCt.)

---

630. H. v. Pechmann: Darstellung der fetten 1.2-Diketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Will.)

Auf mehrseitiges Verlangen gebe ich in Nachstehendem die in verschiedenen Mittheilungen zerstreute Vorschrift für die Darstellung von Diacetyl und Acetylpropionyl im Zusammenhang.

I. Diacetyl.

Zur Darstellung von 25—30 g Diacetyl verfährt man folgendermaassen:

100 g Methylacetessigäther werden in einer ca. 5 Liter fassenden, cylindrischen Flasche mit engem Hals zuerst mit $1^3/_4$ Liter Wasser, dann mit 280 g Natronlauge 1 : 4 übergossen. Beim Umschütteln entsteht bald eine fast klare Lösung, welche über Nacht stehen bleibt. Dann giebt man in die jetzt Methylacetessigsäure enthaltende Flüssigkeit 50 g Natriumnitrit (98 procentig) und sorgt durch Einstellen in Eiswasser für die Kühlung. Mittlerweile hat man Vorkehrung getroffen, durch die Flüssigkeit einen Luftstrom zu saugen, wodurch dieselbe in dauernder Bewegung erhalten werden soll. Zu diesem Zwecke wird die Flasche mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossen, durch dessen eine Oeffnung ein kurzes gebogenes Glasrohr an die Saugpumpe geht, während in der anderen Oeffnung ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Trichterrohr steckt. Man setzt die Pumpe in Thätigkeit und giesst in das Trichterrohr portionenweise verdünnte Schwefelsäure 1 : 5, worauf nach einiger Zeit eine lebhafte Kohlensäureentwicklung stattfindet. Die Nitrosirung ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit Tropäolinpapier deutlich violett färbt, wozu etwa 700—800 ccm Schwefelsäure 1 : 5 erforderlich sind. Nitrose

Dämpfe dürfen nicht auftreten. Nun macht man mit Natronlauge wieder alkalisch, wodurch die Lösung gelb wird und darnach mit Schwefelsäure wieder sauer, sodass Lakmuspapier eben dauernd geröthet wird.

Die weitere Verarbeitung geschieht in Portionen, welche je 50 g Methylacetessigäther entsprechen. Demgemäss wird bei 100 g Aether die Gesammtflüssigkeit in zwei Hälften getheilt, welche jede für sich weiter behandelt werden.

Zunächst wird durch Natronlauge wieder deutlich gelb gefärbt, hierauf wirft man 150 g krystallisirtes Natriumcarbonat in die Lösung und destillirt möglichst schnell die Hälfte der Flüssigkeit ab, bis der bei der Verseifung des Esters entstandene Alkohol vollständig übergegangen ist, eine Operation, welche zweckmässig in einer kupfernen Blase vorgenommen wird. Das Destillat, in welches nicht unbeträchtliche Mengen Nitrosoketon übergegangen sind, kann noch verwerthet werden (siehe unten).

Der alkoholfreie, erkaltete Rückstand wird in einen 3—4 Liter haltenden Rundkolben gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen (ca. $1^3/_4$ Liter) aufgefüllt und nach Hinzugabe von 250 g concentrirter Schwefelsäure, die ohne Kühlung stattfindet, sofort an den Kühler gesetzt und auf einem Gasofen der Destillation unterworfen. Das gebildete Diacetyl geht mit den Wasserdämpfen über. Die Operation ist beendet, wenn eine Probe des Destillates, welches dann ca. 1 Liter beträgt, beim Erwärmen mit Natronlauge nicht mehr braun gefärbt wird.

Nachdem die beiden Hälften einzeln so weit verarbeitet sind, werden sie wieder vereinigt. Soll das alkoholische, Nitrosoketon haltende Destillat verwerthet werden, wodurch die Ausbeute an Diketon um ca. 5 g erhöht werden kann, so hat man dasselbe mittlerweile mit Natronlauge bis zur Gelbfärbung versetzt und daraus nach Zusatz von 50 g krystallisirtem Natriumcarbonat aus der Kupferblase wie oben den Alkohol abdestillirt. Der mit Schwefelsäure neutralisirte Rückstand wird mit 50 g concentrirter Schwefelsäure destillirt, so lange noch Diketon übergeht, und das gelbe Destillat mit der vorher gewonnenen Hauptmenge vereinigt.

Die gesammten gelben Destillate, welche neben Diacetyl noch etwas Nitrosoketon enthalten, werden zur völligen Zerlegung des letzteren mit dem siebenten Theil ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure destillirt, bis kein Diketon mehr übergeht. Durch immer wiederholtes Destilliren des Uebergegangenen, zweckmässig unter Zusatz von Kochsalz, kann in den Destillaten das Diacetyl soweit concentrirt werden, dass es sich schliesslich als gelbes, leichtes Oel vom Wasser trennt. Man verfährt am besten so, dass man von der dritten Destillation an die ersten, aus reinem Diacetyl bestehenden Antheile

des Uebergehenden in einem kleinen Scheidetrichter als Vorlage auffängt, von dem mitgegangenen Wasser trennt und letzteres sammt den später übergegangenen Partien in derselben Weise weiter behandelt. Nach der 4. oder 5. Destillation ist die Operation zu Ende.

Das Diketon wird 2 Stunden mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengestellt und dann rectificirt, wobei es zwischen 84—90° übergeht. Der Siedepunkt des reinen Diacetyls liegt bei 87—88°.

II. Acetylpropionyl.

Das vorstehend beschriebene Verfahren dient ebenfalls zur Darstellung des Acetylpropionyls und erleidet nur bezüglich der Ingredienzien einige Abänderungen. Die Darstellung dieses Diketons nimmt weniger Zeit in Anspruch als die des Diacetyls, weil es in Wasser viermal schwerer löslich und mit Wasserdämpfen leichter flüchtig ist als letzteres.

Zur Gewinnung von 30—35 g Acetylpropionyl verarbeitet man 100 g Aethylacetessigäther, welche mit $1^3/_4$ Liter Wasser und 250 g Natronlauge 1 : 4 verseift und mittels 46 g Natriumnitrit (98 procentig) nitrosirt werden. Im Uebrigen hält man sich an die obigen Angaben. Bei der Rectification des Productes fängt man zwischen 104—110° auf. Das reine Diketon siedet bei 108°.

---

631. N. Kurnakow: Ueber die Silberverbindung des Thioharnstoffs.

(Eingegangen am 10. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Reynolds, welcher den Thioharnstoff bei der isomeren Umwandlung des Rhodanammoniums entdeckte, hat auch auf die bedeutende Fähigkeit desselben hingewiesen, mit Metallsalzen und Oxyden Verbindungen einzugehen. Unter anderen Producten wurden von ihm Verbindungen mit Silber und Quecksilberoxyd beschrieben, welche in der Zusammensetzung einige Aehnlichkeit mit den entsprechenden Derivaten des gewöhnlichen Harnstoffs zeigten [1]). Seit der Zeit werden diese Körper gewöhnlich in allen Lehrbüchern zur Charakteristik des Thioharnstoffs angeführt.

Reynolds erhielt die Silberverbindung auf folgende Weise: der Niederschlag, welcher sich beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Silber und Thioharnstoff bildet, wurde durch Erhitzen

[1]) J. E. Reynolds, Ann. Chem. Pharm. 150, 235—239 (1869).

von Neuem in Lösung gebracht; nach dem Erkalten der Flüssigkeit schied sich eine Masse aus, bestehend aus seidenglänzenden Nadeln, welche aus salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurden.

In neutralen und alkalischen Lösungen zersetzt sich der Körper sehr leicht unter Ausscheidung von Schwefelsilber; etwas beständiger erscheint er bei Vorhandensein geringer Mengen von freier Salpetersäure, doch ist es fast unmöglich, eine spurenweise Zersetzung vollständig zu vermeiden.

Auf Grund seiner Analysen gab Reynolds dieser Verbindung folgende Formel:

$$Ag_2O \,.\, 2CSN_2H_4 + 4H_2O.$$

Man kann sie aber auch darstellen in der Form von

$$CSN_2H_3Ag + 2^1/_2 H_2O$$

d. h. von Thioharnstoffhydrat, in welchem ein Wasserstoffatom durch ein Silberatom ersetzt ist.

Wenn wir die von Bernthsen[1]), Rathke[2]), Will[3]) und Anderen entwickelten Vorstellungen über die Structur metallhaltiger und anderer Thioharnstoffderivate in Berücksichtigung ziehen, so müssen wir der oben beschriebenen Verbindung die folgende Formel geben:

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ \dot{C} . SAg \\ \ddot{N}H. \end{array}$$

In solchem Falle erscheint der Reynolds'sche Körper als das Silbersalz einer labilen Modification des Thioharnstoffs,

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ \dot{C} . SH \\ \ddot{N}H, \end{array}$$

des sogenannten Pseudothioharnstoffs[4]) oder der Imidocarbaminthiosäure nach der Nomenclatur von Bernthsen[5]). Ausserdem würde sie auch als der einzige bis jetzt bekannte Vertreter complexer metallhaltiger Basen erscheinen, deren Verbindungen mit Säuren die dem Thioharnstoff so charakteristischen Additionen von Metallsalzen bedingen.

---

[1]) Bernthsen und Klinger, diese Berichte XI, 492; XII, 574.

[2]) Rathke, diese Berichte XIV, 1780; XVII, 297.

[3]) Will, diese Berichte XIV, 1485; XV, 338.

[4]) Gabriel, diese Berichte XXII, 1139, 2984.

[5]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 211, 93.

Wenn man das von Reynolds dargestellte Product etwas näher betrachtet, so gelangt man unschwer zu dem Schluss, dass seine Eigenschaften und seine Bildungsweise nicht mit einer derartigen Vorstellung über seine Zusammensetzung übereinstimmen. In der That zeigen alle bis jetzt gesammelten Erfahrungen, dass die Pseudothioharnstoffe, in welchen Wasserstoff durch Alkyl oder Alkylen substituirt ist, in freiem Zustande scharf ausgeprägte Basen darstellen. Sie wirken stark auf Lakmus und lassen sich leicht titriren[1]). Wenn man Wasserstoff durch Silber ersetzt, so müssten sich die basischen Eigenschaften der Substanz noch verstärken, während die Reynolds'sche Verbindung, wie aus ihrer vermeintlichen Bildungsreaction ersichtlich:

$$HS.C.NH.NH_2 + AgNO_3 = AgS.C.NH.NH_2 + HNO_3$$

entweder als ein völlig neutraler Körper oder als eine so schwache Base erscheint, dass ihre Salze sich völlig durch Wasser zersetzen, sogar in Gegenwart von starken Mineralsäuren.

Ausserdem würde die besprochene Reaction des salpetersauren Silberoxydes eine Ausnahme bilden von dem Verhalten des Thioharnstoffs zu den meisten Metallsalzen, bei welchen gewöhnlich nur directe Additionsproducte entstehen.

Die angeführten Erwägungen erweckten in mir Zweifel an der Richtigkeit der von Reynolds angegebenen Zusammensetzung des von ihm gefundenen Körpers, und zwar um so mehr, als der genannte Forscher sich bei seinen Analysen mit Bestimmung des Silbers und des Thioharnstoffs begnügt hat. Am ehesten konnte man annehmen, dass seine Verbindung eine Addition von salpetersaurem Silber und Thioharnstoff darstellt und zwar die einfachste von den möglichen Verbindungen, mit der Formel:

$$AgNO_3.CSN_2H_4.$$

Wenn man die grosse Zersetzlichkeit des Körpers in Betracht zieht, so widersprechen die vorhandenen analytischen Daten einer solchen Annahme keineswegs, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Berechnet		Gefunden
	für $Ag_2O, 2CSN_2H_4, 4H_2O$	für $AgNO_3, CSN_2H_4$	von Reynolds
Ag	47.36 pCt.	43.90 pCt.	46.33—46.80 pCt.
CSN_2H_4	33.33 »	26.69 »	32.63 »

[1]) Vergl. Gabriel, diese Berichte XXII, 1140, 2986. Avenarius, ibid. XXIV, 260.

Den Ueberschuss an Silber kann man durch Vorhandensein von Schwefelsilber, entstanden durch Zersetzung des Präparats, erklären, den Ueberschuss an Schwefel aber durch Beimischung einer thioharnstoffreicheren Verbindung, z. B. $AgNO_3 . 2CSN_2H_4$.

Jedenfalls jedoch war das vorhandene experimentelle Material nicht ausreichend, die Frage entgültig zu entscheiden; um dieses zu erreichen habe ich die Reynolds'sche Verbindung etwas näher untersucht.

Giesst man eine Lösung von salpetersaurem Silber allmählich zu einer Lösung von Thioharnstoff, welche mit einigen Tropfen von Salpetersäure angesäuert ist, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher anfangs beim Schütteln ziemlich schnell verschwindet, nachher erfolgt die Wiederauflösung immer langsamer und zuletzt verwandelt sich die Flüssigkeit in einen Brei, welcher aus sehr feinen und biegsamen Nadeln besteht. Der entstandene Niederschlag ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter beim Erwärmen, aber er zersetzt sich dabei schnell, besonders in Abwesenheit von freier Salpetersäure.

Beim Vermischen der neutralen Lösungen von Silbernitrat und Thioharnstoff bleibt die Reaction der erhaltenen Flüssigkeit eine neutrale, wenigstens in der ersten Zeit, solange noch keine Zersetzung des Niederschlages eingetreten ist. Hieraus schon kann man schliessen, dass bei der Bildung des letzteren freie Salpetersäure nicht auftritt, was doch stattfinden müsste, wenn eine Verbindung von der Zusammensetzung CSN_2H_3Ag vorläge; folglich besteht die Reaction in directer Anlagerung von Silbernitrat an Thioharnstoff.

Wie der Niederschlag selbst, so enthalten auch alle aus ihm dargestellten Verbindungen bedeutende Mengen von gebundener Salpetersäure, wovon man sich sehr leicht durch Anwendung qualitativer Reactionen mit Eisenvitriol und Diphenylamin überzeugen kann. Das Vorhandensein von Salpetersäure in seiner Verbindung war von Reynolds ausser Acht gelassen worden.

Der durch unmittelbare Mischung erhaltene breiartige Niederschlag ist keine einheitliche Substanz, sondern schliesst eine Mischung der Verbindungen von der allgemeinen Formel $AgNO_3 . nCSN_2H_4$ ein, wobei der Coëfficient n zwischen 1 und 3 schwankt, je nach den relativen Mengen von Silbernitrat und Thioharnstoff.

Der Körper $AgNO_3CSN_2H_4$ wird durch Eingiessen einer Lösung von Thioharnstoff in überschüssiges salpetersaures Silber erhalten. Der entstandene Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, welches Silbernitrat und einige Tropfen Salpetersäure enthält, gereinigt; dabei zersetzt sich ein Theil desselben [1]).

[1]) Wenn man nicht salpetersaures Silber beim Umkrystallisiren hinzufügt, so enthält der ausfallende Niederschlag eine Beimischung von Verbindungen des höheren Typus: $AgNO_3 2CSN_2H_4$ oder $AgNO_3 3CSN_2H_4$. So wurden z. B. bei der Analyse 41.8 pCt. und 42.6 pCt. Silber erhalten anstatt 43.9 pCt. Silber, berechnet für die Formel $AgNO_3CSN_2H_4$.

Die filtrirte Lösung scheidet bei langsamem Erkalten weiche seidenglänzende Nadeln aus, welche man zuweilen von völlig weisser Farbe erhält, meistens jedoch sind sie mit Spuren von Schwefelsilber gräulich gefärbt. Nach schnellem Auswaschen mit salpetersäurehaltigem Wasser und Pressen zwischen Filtrirpapier wird die Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. In diesem Zustande kann sie lange Zeit ohne sichtbare Veränderungen aufbewahrt werden. Für die Analyse wurden Präparate von verschiedener Darstellung genommen. Die Oxydation geschah mittelst rauchender Salpetersäure:

I. 0.2893 g gaben beim Titriren nach Volhard 0.1211 g Silber.

II. 0.5868 g gaben 0.3444 g Chlorsilber.

III. 0.4803 g gaben beim Titriren nach Volhard 0.1265 g Silber.

IV. 0.4800 g gaben 0.4583 g Baryumsulfat.

V. 0.2443 g gaben 36.1 ccm feuchten Stickstoffs bei 18.1° und 759.5 mm.

Berechnet für $AgNO_3CSN_2H_4$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
Ag	43.90	43.72	44.19	44.19	—	—	pCt.
S	13.01	—	—	—	13.11	—	»
N	17.07	—	—	—	—	17.05	»

Die Verbindung $AgNO_3CSN_2H_4$ löst sich leicht beim Erwärmen in einer wässrigen Lösung von Thioharnstoff; bei langsamem Erkalten fallen aus derselben schöne weisse Krystalle aus, welche die Zusammensetzung $AgNO_3 3CSN_2H_4$ [1]) haben.

I. 0.7850 g gaben 0.2847 g Chlorsilber und 1.3959 g Baryumsulfat.

II. 0.3899 g gaben beim Titriren nach Volhard 0.1061 g Silber.

Berechnet für $AgNO_3 3CSN_2H_4$		Gefunden I.	II.
Ag	27.14	27.30	27.22 pCt.
S	24.12	24.42	— »

Ein Ueberschuss an Salzsäure, der Lösung des letzteren Körpers in Thioharnstoff hinzugefügt, giebt einen weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher sich in Wasser schwer löst, in einer erwärmten Lösung von Thioharnstoff aber leicht löslich ist; beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich prismatische Krystalle des schon von Volhard [2]) und Baumann [3]) beschriebenen Hydrochlorids, $AgCl 2CSN_2H_4$, aus.

---

[1]) Zu derselben Reihe gehört auch das oxalsaure Salz $Ag_2C_2O_4 6CSN_2H_4$, welches von Claus beschrieben wurde (diese Berichte IX, 226).

[2]) Volhard, Journ. für prakt. Chem. [2], 9, 14.

[3]) Baumann, diese Berichte VIII, 26.

I. 0.5897 g gaben 0.2845 g Chlorsilber.
II. 0.4889 g gaben 0.2367 g Chlorsilber.

Berechnet für $AgCl\,2\,CSN_2H_4$		Gefunden I.	II.	
Ag	36.56	36.31	—	pCt.
Cl	12.01	—	11.97	»

Die Verbindungen $AgNO_3\,3\,CSN_2H_4$ und $AgCl\,2\,CSN_2H_4$ können bei vorsichtigem Erwärmen ohne Veränderung geschmolzen werden, während der Körper $AgNO_3\,CSN_2H_4$ unter denselben Bedingungen sich vollständig zersetzt. Ueberhaupt kann man bemerken, dass die Salze derjenigen zusammengesetzten Thioharnstoffbasen, welche zu den höheren Typen gehören, weit beständiger erscheinen, als die entsprechenden Salze niederer Typen.

Die angeführten Untersuchungen beweisen, dass die Silberverbindung des Thioharnstoffs, wie sie von Reynolds beschrieben ist, ein (nicht ganz reines) Product von der Zusammensetzung $AgNO_3\,CSN_2H_4$ ist.

Einer ähnlichen Veränderung müssen, aller Wahrscheinlichkeit nach, auch die Formeln der Quecksilberverbindungen

$$2\,CSN_2H_4\,3\,HgO\,3\,H_2O \quad \text{und} \quad CSN_2H_4\,4\,HgO$$

unterzogen werden, welche von demselben Forscher bei Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxyd auf Thioharnstoff gefunden worden sind. Ich habe diese Körper nicht näher untersucht, doch unterliegt es nach den von mir vorgenommenen qualitativen Prüfungen keinem Zweifel, dass in ihnen Salpetersäure enthalten ist.

Es lässt sich jetzt die Frage stellen, ob in Wirklichkeit Verbindungen von Metalloxyden mit Thioharnstoff existiren. Die in der Literatur verzeichneten Thatsachen erlauben anzunehmen, dass die Körper ähnlicher Zusammensetzung, wenn sie auch existiren, sich doch grösstentheils als äusserst unbeständig erweisen. Auf ihrer leichten Zersetzbarkeit beruht die Ausscheidung der Elemente von Schwefelwasserstoff bei der Darstellung des Cyanamids durch Einwirkung von Silber- und Quecksilberoxyd auf Thioharnstoff. Nach der Ansicht von Drechsel[1]) könnte man hier im ersten Moment an die Bildung eines Metallsubstitutionsproductes des Thioharnstoffs denken, welches sich sogleich unter Bildung von Cyanamid oder Dicyandiamidin und Schwefelmetall spaltet.

Wenigstens gelang es Drechsel, als er eine Lösung von Thalliumoxydulhydrat auf Thioharnstoff einwirken liess, anfangs die Erscheinung eines weissen krystallinischen Niederschlags zu bemerken, welcher sich darauf sehr schnell veränderte unter Ausscheidung von Schwefelthallium.

---

[1]) Drechsel, Journ. für prakt. Chem. [2], 11, 299—300.

Die beständigsten von allen Verbindungen dieser Art sind di[e] complexen Thioharnstoffbasen des Platins und des Palladiums, welch[e] sich bei der Einwirkung von Ammoniak und Aetzalkalien auf die vo[n] mir [1]) erhaltenen Salze der allgemeinen Formel

$$MX_2 . 4CSN_2H_4, \ M = Pt, Pd$$

bilden.

Diese Basen scheiden sich in der Kälte in der Form von gelbe[n] und orangefarbenen amorphen Niederschlägen aus. Beim Stehen ode[r] noch leichter beim Erwärmen unterliegen sie einer weiteren Veränderung, wobei ihre Färbung dunkler wird. Die Palladiumbase zersetz[t] sich vollständig beim Kochen unter Abscheidung von schwarzem Schwefelpalladium, dagegen ist bei der entsprechenden Platinverbindung die Bildung des reinen Schwefelmetalls, sogar nach sehr andauerndem und energischem Kochen, nicht zu beobachten.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium des Berginstitutes.

---

632. Albert Busch und W. Koenigs: Notiz über eine Bildungsweise des β-Chlorchinaldins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

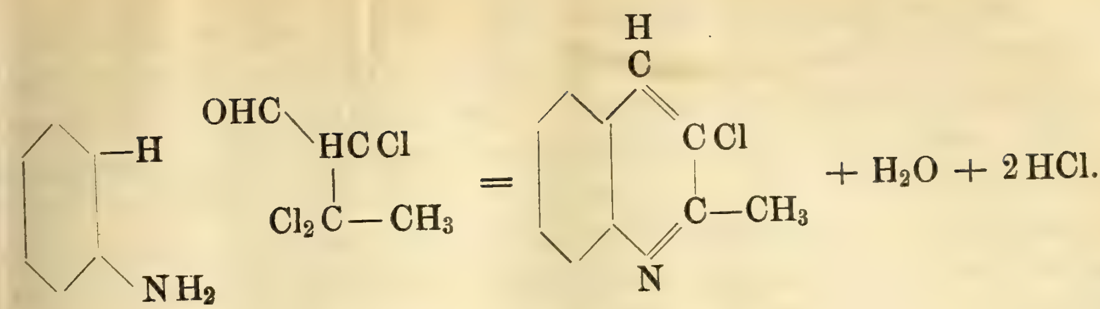
Bei Gelegenheit einer Reihe von Versuchen, welche eine ergiebige Darstellungsmethode des γ-Methylchinolins oder Lepidins anstrebten, studirten wir u. A. auch die Einwirkung des Butylchlorals auf Anilin, in der Hoffnung, auf diesem Wege vielleicht zu einem gechlorten Lepidin zu gelangen. Es zeigte sich aber auch in diesem Falle wieder die Tendenz zur Bildung eines α-Methylchinolin- oder Chinaldinderivates. Statt des erwarteten gechlorten Lepidins erhielten wir das β-Chlorchinaldin, welches bereits von Magnanini[2]) aus Methylketol, Chloroform und Natriumalkoholat dargestellt worden ist.

Die Bildung des β-Chlorchinaldins aus Butylchloral und Anilin lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen.

---

[1]) N. Kurnakow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 21, 230 (1889),

[2]) Magnanini, diese Berichte XX, 2609.



Ein Gemenge von 4 g Butylchloralhydrat, 2.8 g salzsaurem Anilin, 4 g Chlorzink und 8 g Salzsäure (spec. Gew. 1.19) wurden 8 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 160°—180° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war beträchtlicher Druck vorhanden. Der braunrothgefärbte Inhalt wurde in heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst, nach dem Erkalten von etwas ausgeschiedenem Harz filtrirt und das saure Filtrat durch Ausschütteln mit Aether von umverändertem Butylchloralhydrat befreit. Hierauf wurde das unangegriffene Anilin durch Behandlung mit Natriumnitrit in Phenol übergeführt, die filtrirte Flüssigkeit mit Alkali übersättigt und ausgeäthert. Dem Aether wurde die Base durch verdünnte Schwefelsäure entzogen, die schwefelsaure Lösung wiederum alkalisch gemacht, ausgeäthert und der Aetherrückstand, ein braunrothes Oel mit Wasserdampf destillirt. Es gingen farblose, chinaldinartig riechende Oeltropfen über, welche zum Theil schon im Kühler zu gelblichweissen Nadeln erstarrten.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde die Base in farblosen feinen Nädelchen erhalten vom Schmp. 71—72°. Zur Analyse wurde dieselbe bei 100° getrocknet.

0.1568 g lieferten 0,3876 g Kohlensäure und 0.0681 g Wasser.

0.1248 g lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0.1013 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8NCl$
C	67.4	67.6 pCt.
H	4.8	4.5 »
Cl	20.08	20.0 »

Das Pikrat wird durch kochende alkoholische Pikrinsäurelösung in hellgelben, schwer löslichen Nädelchen gefällt, welche zwischen 220—224° unter Bräunung schmelzen.

Die von uns erhaltene Base zeigt also in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit dem Chlorchinaldin Magnanini's. Magnanini hat nun zwar sein Chlorchinaldin nicht in Chinaldin überführen können, wohl aber das entsprechende Bromderivat, welches sich in durchaus analoger Weise aus Methylketol durch Einwirkung von Bromoform und Natriumalkoholat bildet und welches beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 180° Chinaldin liefert.

Die Ausbeute an Chlorchinaldin ist bei unserem Verfahren übrigens keineswegs glänzend, sie betrug etwa sieben Procent vom angewandten Butylchloralhydrat. Versuche aus dem Butylchloral-anilin, welches sich beim Stehen eines Gemisches der Componenten schon nach kurzer Zeit als ein schweres, in kalten, verdünnten Säuren unlösliches Oel abscheidet, unter mannigfach geänderten Bedingungen eine grössere Ausbeute an Chlorchinaldin oder aber das gesuchte Chlor-lepidin zu erhalten, hatten leider keinen Erfolg.

---

633. A. Ruhemann: Ueber p-Xylalphtalid und seine Derivate.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.]

Ueber das Benzalphtalid und verschiedene Abkömmlinge desselben hat S. Gabriel in diesen Berichten eine grössere Reihe von Untersuchungen veröffentlicht.

Das Benzalphtalid wurde erhalten durch Condensation des Phtalsäureanhydrides mit Phenylessigsäure unter Austritt von Wasser und Kohlensäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\rangle O + \begin{array}{l}H_2C-C_6H_5\\ \mid\\ COOH\end{array} = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C=CH\,.\,C_6H_5\\CO\end{array}\right\rangle O + CO_2 + H_2O$$ [1]).

Die Reaction lässt sich nach zwei Seiten hin erweitern. Entweder kann das Phtalsäureanhydrid durch das Anhydrid einer anderen zweibasischen Säure ersetzt werden, — in diesem Sinne sind bisher nur Versuche mit chlorirten Phtalsäureanhydriden [2]) und neuerdings mit Diphenylmaleïnsäureanhydrid [3]) ausgeführt worden —, oder man kann statt der Phenylessigsäure andere einbasische Säuren, welche den Atomcomplex $-CH_2.CO_2H$ enthalten, mit Phtalsäureanhydrid condensiren. Hierzu liegen Untersuchungen über Isobuttersäure, Bernsteinsäure, Phenoxacetsäure, Kresoxacetsäure [4]) und ein Homologon der Phenylessigsäure, *m*-Tolylessigsäure [5]), vor.

---

[1]) Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1017 und Gabriel, diese Berichte XVIII, 3470.

[2]) Gabriel, diese Berichte XX, 2870.

[3]) Gabriel und Georg Cohn, diese Berichte XXIV, 3229.

[4]) Gabriel, diese Berichte XIV, 921 u. 923.

[5]) E. Heilmann, diese Berichte XXIII, 3159 und Inauguraldissertation: Ueber das Xylalphtalid und seine Derivate, Berlin.

Um nach letzterer Richtung hin weiteres Material zu gewinnen, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Professor S. Gabriel *p*-Tolylessigsäure mit Phtalsäureanhydrid condensirt und das Verhalten des hierbei entstandenen *p*-Xylalphtalids geprüft.

I. Darstellung des *p*-Xylalphtalids.

Das *p*-Xylalphtalid wurde durch Condensation der *p*-Tolylessigsäure mit Phtalsäureanhydrid erhalten. Erstere stellt man sich dar nach der von Radziszewsky und Wispeck[1]) angegebenen Methode, welche auch E. Heilmann zur Bereitung der *m*-Tolylessigsäure angewendet hat.

p-Xylol wurde in der Siedehitze bromirt und das gebildete *p*-Xylylbromid durch Kochen mit einer Lösung von Cyankalium in Alkohol in das Nitril übergeführt. Zur Verseifung des letzteren haben Radziszewsky und Wispeck das Nitril zunächst durch Wasserstoffsuperoxyd in das Amid übergeführt und dieses durch Salzsäure zerlegt. Heilmann dagegen erhielt die *m*-Tolylessigsäure direct aus dem Nitril durch Erhitzen im eingeschlossenen Rohre mit rauchender Salzsäure bei 100°. Folgendes Verfahren lieferte mir die besten Ausbeuten an *p*-Tolylessigsäure. Das Nitril wurde 3 Stunden mit alkoholischer Kalilösung erhitzt und das Product nach dem Verjagen des Alkohols in viel Wasser gelöst, wobei nur eine sehr geringe Menge Harz zurückblieb. Die nach dem Eindampfen der Flüssigkeit mit Salzsäure ausgefällte, schneeweisse *p*-Tolylessigsäure wurde sodann durch Destillation gereinigt. Sie schmilzt bei 91° und geht bei 265 bis 267°, zuletzt unter ganz geringer Zersetzung, über. Aus 100 g *p*-Xylol wurden bei diesem Verfahren schliesslich 40—45 g *p*-Tolylessigsäure d. h. 28—30 pCt. der Theorie erhalten.

p-Tolylessigsäure wird sodann mit etwa der anderthalbfachen Menge Phtalsäureanhydrid und $^1/_{50}$ Gewichtstheil geschmolzenem Natriumacetat in einem möglichst kleinen, kurzhalsigen Kölbchen zusammengeschmolzen. Der sich bei der Reaction bildende Wasserdampf und die Kohlensäure entweichen durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Ableitungsrohr, welches am absteigenden Schenkel an einer Stelle zu einer Kugel aufgeblasen ist und in Wasser taucht. An der Stärke der Kohlensäureentwicklung kann man den Gang der Reaction erkennen. Die Temperatur der Schmelze beträgt anfangs 230° und steigt gegen Schluss der Reaction bis etwa 255°. Sobald keine Kohlensäure mehr auftritt, wird die anfangs helle und klare, zuletzt etwas dunkel gefärbte Schmelze noch heiss ausgegossen und fein gepulvert. Sodann wird sie in sehr viel siedendem Alkohol gelöst. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 151° ab.

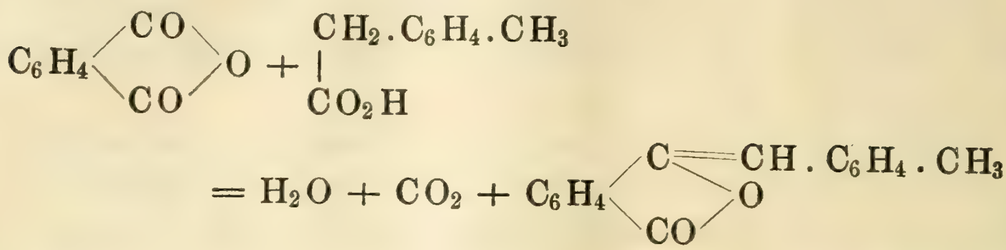
---

[1]) Diese Berichte XV, 1744 und XVIII, 1281.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	81.35	81.5	81.07 pCt.
H	5.08	5.8	5.52 »

Der Körper ist also, analog dem Benzalphtalid, nach folgender Gleichung gebildet:



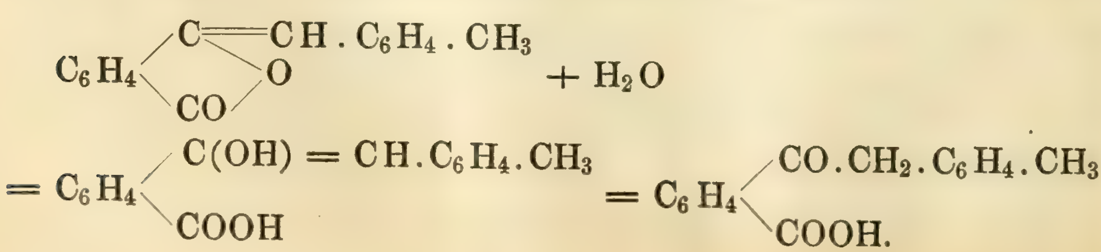
und demnach als *p*-Xylalphtalid zu bezeichnen. Es ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff auch in der Hitze wenig löslich, leichter in siedendem Benzol und Chloroform, sehr leicht in heissem Eisessig. Aus 50 g *p*-Tolylessigsäure wurden 56—60 g *p*-Xylalphtalid erhalten, d. h. 70—76 pCt. der Theorie.

II. Einwirkung von Kalilauge auf p-Xylalphtalid.

2 g *p*-Xylalphtalid werden mit etwa 10 ccm concentrirter Kalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und die Lauge dann von dem abgeschiedenen rothen Harz abgegossen. Aus der Lösung desselben in Wasser wird durch Salzsäure ein weisses Harz gefällt, welches beim Rühren erstarrt. Die so gebildete neue Säure löst sich in Alkalien und, entgegengesetzt dem *p*-Xylalphtalid, in den üblichen Krystallisationsmitteln äusserst leicht. Sie wird aus verdünntem, heissen Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie sich in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 126° abscheidet.

Ber. für $C_{16}H_{14}O_3$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	75.59	76.05	75.87 pCt.
H	5.51	5.51	5.82 »

Wie die Analysen bestätigen, ist der Körper aus dem *p*-Xylalphtalid durch Eintritt von einem Molekül Wasser entstanden; seine Bildung wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



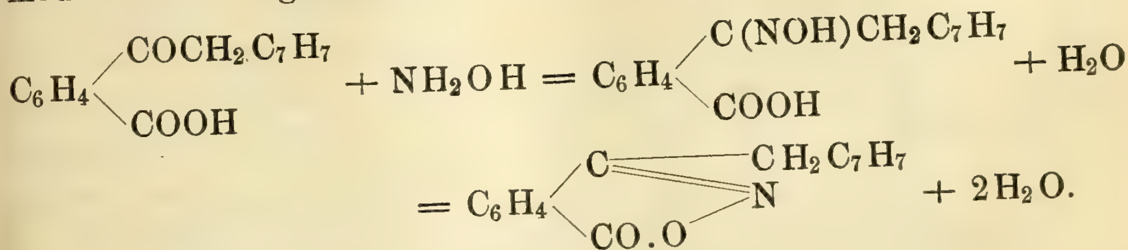
Seiner Constitution nach ist er als *o*-Carbonsäure des *p*-Methyldesoxybenzoïns zu bezeichnen. Die Ausbeute betrug etwa 80 pCt. Erhitzt man die Säure längere Zeit bis zum Schmelzen, so geht sie unter Wasserabspaltung wieder in das Lacton über.

Dass sich die in erster Reihe gebildete ungesättigte Oxysäure obiger Gleichung gemäss in die entsprechende Ketonsäure umgelagert hat, wird durch die Bildung eines Oxims bewiesen.

Um dies zu erhalten, wird 1 g der Säure und 1 g Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz von etwas Salzsäure mit 20 Theilen Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf 170° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird das überschüssige Hydroxylaminsalz mit Wasser ausgezogen und das zurückbleibende Harz aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält schöne, schwach rosa gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 126°.

Ber. für $C_{16}H_{13}NO_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	76.49	76.12	—	pCt.
H	5.18	5.39	—	»
N	5.58	—	5.6	»

Wie die Analysen erkennen lassen, hat sich das offenbar zuerst gebildete Oxim der Ketonsäure unter Wasserabspaltung in ein Oximidolacton umgesetzt:



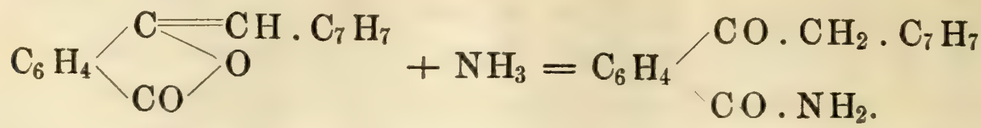
III. Einwirkung von Ammoniak auf p-Xylalphtalid.

Wie durch Kalilauge kann auch durch Ammoniak die Sprengung der Lactonbindung bewirkt werden.

p-Xylalphtalid wurde mit der vier- bis fünffachen Menge alkoholischen Ammoniaks 3 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Aus der klaren, gelben Lösung resultirte nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur Trockniss ein rothes Harz, welches beim Umrühren erstarrte. Aus der Lösung desselben in heissem, verdünnten Alkohol schied sich nach längerem Stehen ein weisser, krystallinischer Körper ab, welcher über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurde:

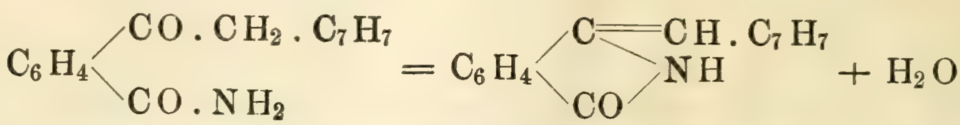
Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.9	76.27	—	pCt.
H	5.93	6.19	—	»
N	5.53	—	6.12	»

Es ist also das Amid der p-Methyldesoxybenzoïn-o-carbonsäure entstanden:



Das so gebildete Amid schmilzt bei 135—40° und zersetzt sich sehr leicht unter Wasserabgabe, theilweise schon bei längerem Liegen im Vacuum, wobei es eine schwache Gelbfärbung annimmt. Will man das durch Wasseraustritt entstehende Product rein darstellen, so behandelt man das anfangs erhaltene Harz mit einem wasserentziehenden Mittel. Es wurde zu diesem Zwecke in heissem Eisessig gelöst, wobei sich nach dem Erkalten schöne, gelbe, gut ausgebildete rhombische Säulen ausschieden, welche nach dem Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Alkohol bei 203—204° schmolzen.

Der Körper ist, wie die Analysen bestätigen, nach folgender Gleichung gebildet:



und demnach als p-Xylalphtalimidin zu bezeichnen.

Ber. für $C_{16}H_{13}NO$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	81.7	82.1	—	pCt.
H	5.53	5.9	—	»
N	5.95	—	5.93	»

IV. Einwirkung von Brom auf p-Xylalphtalid.

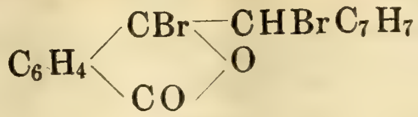
p-Xylalphtalid vermag als ungesättigte Verbindung ähnlich dem Benzalphtalid [1]) sich mit Brom zu vereinigen.

p-Xylalphtalid wird in etwa der zehnfachen Menge heissem Chloroform gelöst und ein Molekül Brom hinzugefügt. Die Färbung verschwindet sehr bald. Man lässt den grössten Theil des Chloroforms verdunsten, wobei sich eine schwach gelbliche Krystallmasse abscheidet, welche mit kaltem Alkohol ausgewaschen wird. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform oder Aether erhält man den Körper in weissen, festen, glänzenden Prismen, welche über Schwefelsäure getrocknet, bei 150° unter heftiger Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff schmelzen. Die Analysen stimmen auf ein Dibromür des p-Xylalphtalids:

Ber. für $C_{16}H_{12}Br_2O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	48.48	48.64	—	pCt.
H	3.03	3.22	—	»
Br	40.4	—	41.01	»

[1]) Vgl. Gabriel, diese Berichte XVII, 2527.

Der Verbindung kommt also die Formel:



zu.

In heissem Alkohol löst sie sich sehr langsam, indem der Alkohol saure Reaction annimmt. In der alkoholischen Lösung wurde Bromwasserstoffsäure nachgewiesen.

V. Reduction des p-Xylalphtalimidins.

Die doppelten Bindungen im Benzalphtalid und Benzalphtalimidin können auch durch Addition von Wasserstoff gelöst werden. Da S. Gabriel bei der Reduction des Benzalphtalimidins [1]) eine Verbindung von interessantem Verhalten gegenüber wasserentziehenden Mitteln gewonnen hatte, wurden diesbezügliche Versuche auch mit dem homolgen *p*-Xylalphtalimidin angestellt.

12 g *p*-Xylalphtalimidin werden mit 6 g rothem Phosphor innig gemischt und in kleinen Portionen in 36 ccm schwach siedender Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° eingetragen, wobei die Masse zu einem braunen Oel zusammenschmilzt. Dann kocht man noch etwa eine Stunde am Luftkühler.

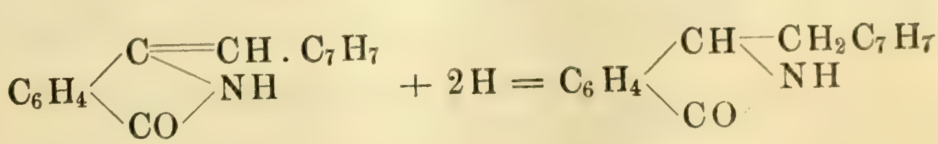
Nach dem Erkalten findet man ein festes, braunes Harz, welches nach dem Dekantiren der Flüssigkeit mit wenig Wasser, dem zur Entfernung des überschüssigen Jods einige Tropfen Natriumbisulfit zugesetzt sind, ausgekocht wird.

Das Harz wird sodann in verdünntem Alkohol oder am besten in sehr viel heissem Wasser gelöst, aus welchem sich beim Erkalten lange, glänzend weisse Nadeln abscheiden, welche bei 149° schmelzen.

Die Analysen stimmen auf einen Körper von der Formel $C_{16}H_{15}NO$:

Ber. für $C_{16}H_{15}NO$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	81.01	80.56	—	pCt.
H	6.33	6.6	—	»
N	5.91	—	6.11	»

welcher also nach folgender Gleichung entstanden:



und *p*-Xylylphtalimidin zu nennen ist.

[1]) Diese Berichte XVIII, 1262 und XX, 2863.

Die Verbindung verhält sich gegen wasserentziehende Mittel genau wie das Benzylphtalimidin [1]). Uebergiesst man sie in offener Schale mit etwa der $1^1/_2$fachen Menge Phosphoroxychlorid, so erhält man unter geringer Erwärmung eine blutrothe Lösung. Man erhitzt dieselbe etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade und kocht das nach dem Erkalten abgeschiedene, bröcklige, grünlich schimmernde Harz wiederholt mit Wasser aus. In Alkohol ist dasselbe mit purpurrother Farbe löslich; nach dem Uebersättigen der alkoholischen Lösung mit Ammoniak wird die Flüssigkeit fast farblos und man erhält einen braunen Niederschlag, welcher aus heissem Benzol in braunrothen Nadeln anschiesst.

Die Versuche, welche in der Benzylreihe unternommen wurden, um die Constitution dieser als Base gekennzeichneten Verbindung aufzuklären, haben bisher noch kein sicheres Resultat ergeben. Jedenfalls ist die Base, wie Gabriel durch die Analyse nachgewiesen, durch Condensation unter Austritt von Wasser entstanden.

VI. Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Xylalphtalimidin.

Man löst das *p*-Xylalphtalimidin in der drei- bis vierfachen Menge heissem Chloroform und kühlt schnell ab, so dass man einen feinvertheilten Krystallbrei erhält. Durch diesen leitet man einen langsamen Strom von salpetriger Säure, welche aus arseniger Säure und Salpetersäure (d = 1.3) entwickelt wird, bis eine dunkelgrüngefärbte, klare Lösung entstanden ist. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein gelbes Harz, welches man aus Eisessig oder viel heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält glänzend gelbe Nadeln von seltener Schönheit, welche bei 227° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_3$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	68.57	67.84	68.23	—	pCt.
H	4.29	4.38	4.43	—	»
N	10.00	—	—	10.36	» .

Die Verbindung ist also Nitro-*p*-Xylalphtalimidin:

$$C_6H_4\begin{matrix} / C = C(NO_2)C_7H_7 \\ \quad\quad \searrow NH \\ \backslash CO \nearrow \end{matrix},$$

und jedenfalls aus einem intermediär gebildeten Dinitroadditionsproduct

$$C_6H_4\begin{matrix} / CNO_2 - CH(NO_2)C_7H_7 \\ \quad\quad \searrow NH \\ \backslash CO \nearrow \end{matrix}$$

durch Lostrennung von HNO_2 entstanden.

[1]) Gabriel, diese Berichte XX, 2863.

VII. Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Xylalphtalid.

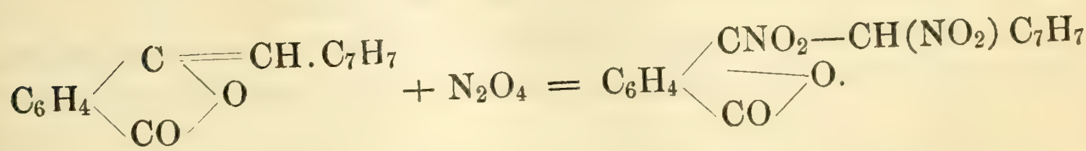
Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Xylalphtalid bildete sich in erster Reihe das Nitroadditionsproduct; dasselbe konnte nicht ganz rein erhalten werden, da es sich äusserst leicht unter Abgabe von salpetriger Säure zersetzt. Zu seiner Darstellung wurde in folgender Weise verfahren:

Man suspendirte *p*-Xylalphtalid in der 5fachen Menge Benzol und leitete unter Eiskühlung salpetrige Säure ein, bis sich eine dunkelgrüne Lösung gebildet hatte. Das Benzol wurde bei Zimmerwärme verdunstet und das zurückbleibende, gelbbraune Oel unter ganz gelindem Erwärmen in Eisessig gelöst. Mit wenig Wasser vermischt schied die Lösung nach längerem Stehen ein weisses, undeutlich krystallinisches Pulver aus, welches mit Alkohol ausgewaschen wurde. Schon beim Trocknen im Vacuum färbte es sich schwach gelb.

Die Verbindung begann bei 130^0 zu sintern und schmolz unter heftiger Zersetzung und Entwickelung von rothbraunen Dämpfen gegen 140^0.

Eine Stickstoffbestimmung ergab Zahlen, welche annähernd auf ein Dinitroadditionsproduct stimmten:

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_6$	Gefunden
N	8.54	8.28 pCt.



Die Ausbeute war äusserst gering, im günstigsten Falle 8 bis 10 pCt. der Theorie. Auch durch freiwilliges Verdunstenlassen der Eisessiglösung und durch Verwendung von reinem Stickstoffdioxyd statt der salpetrigen Säure gelang es nicht, ein reineres, besser krystallisirtes Product und bessere Ausbeuten zu erzielen.

VIII. Darstellung des Nitro-p-xylalphtalids.

Die in vorigem Abschnitt beschriebene Dinitroverbindung zersetzt sich äusserst leicht, besonders in der Wärme unter Abgabe von salpetriger Säure. Um das dabei entstehende Product rein zu erhalten, stellt man am besten das Dinitrür nicht erst rein dar, sondern verfährt in folgender Weise:

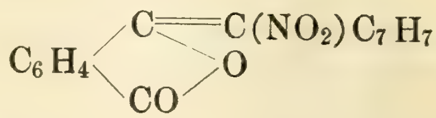
Man löst die nach obiger Vorschrift, jedoch ohne Kühlung erhaltene, rohe Dinitroverbindung in heissem Alkohol und kocht etwa ½ Stunde am Rückflusskühler. Aus der anfänglich klaren, gelbbraunen Lösung scheiden sich dabei nach einiger Zeit, unter Entwicklung von Aethylnitrit, schon in der Hitze schöne, gelbe Nadeln ab. Beim Abkühlen

erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Nach dem Trocknen, welches bei 100⁰ geschehen kann, schmilzt die Verbindung jedoch noch äussert unscharf; sie beginnt bei etwa 130⁰ zu sintern und schmilzt erst bei etwa 195⁰ unter heftiger Gasentwicklung. Selbst durch mehrfaches Umkrystallisiren verändert sich der Schmelzpunkt nur wenig. Behufs weiterer Reinigung wird sie mit wenig Chloroform oder am besten mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, wobei die Verunreinigungen in Lösung gehen, während ein bei 205—207⁰ schmelzendes Product zurückbleibt.

Der Körper hat, wie die Analyse beweist, die Zusammensetzung $C_{16}H_{11}NO_4$.

Ber. für $C_{16}H_{11}NO_4$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	68.33	68.4	—	pCt.
H	3.92	4.23	—	»
N	4.98	—	5.3	»

und wird Nitro-*p*-xylalphtalid,



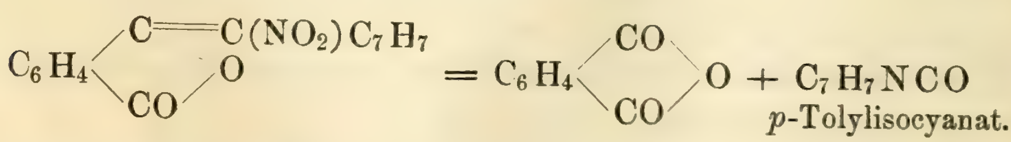
,

genannt. Er ist in Alkohol, Aether, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, leichter in Chloroform und Benzol.

Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle an ungereinigtem Product etwa 60 pCt., an gereinigtem 35—40 pCt. der Theorie.

IX. Spaltungsproducte des Nitro-p-xylalphtalids.

a) Beim Erhitzen des Nitro-*p*-xylalphtalids tritt, wie schon vorher angegeben, eine sehr heftige Zersetzung ein. Es destillirt ein Oel ab, welches sich durch seinen eigenthümlichen, unangenehm stechenden Geruch als ein Isocyanat kundgiebt. Im Rückstand kann Phtalsäureanhydrid durch die Fluoresceïnprobe nachgewiesen werden. Die Reaction ist also, wie es auch nach dem Verhalten des isomeren Nitro-*m*-xylalplalids und der entsprechenden Benzalverbindung zu erwarten stand, folgender Gleichung gemäss verlaufen:

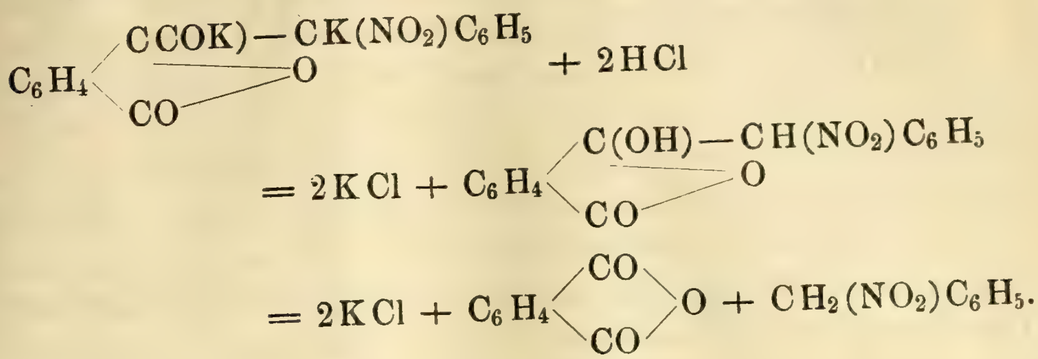


b) Durch Kochen mit Kalilauge. Nitrobenzalphtalid wird nach Gabriel[1]) durch Kalilauge in Lösung übergeführt, aus

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1254.

welcher das Kalisalz der Nitroverbindung dargestellt werden konnte. Dasselbe zerfiel beim Versetzen der Lösung mit Salzsäure in Phtalsäureanhydrid und Phenylnitromethan nach folgenden Gleichungen:



Ebenso löst sich nach Heilmann[1]) das Nitro-*m*-xylalphtalid beim Kochen mit Kalilauge; in diesem Falle gelang zwar nicht die Reindarstellung des Kalisalzes, jedoch wurden auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung desselben die erwarteten Zersetzungsproducte, Phtalsäureanhydrid und *m*-Tolylnitromethan, erhalten.

Als ich Nitro-*p*-xylalphtalid mit Kalilauge kochte, entstand überhaupt keine Lösung, sondern sofort ein braunrother Niederschlag, welcher sich durch Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaction bedeutend vermehrte; mit Wasserdämpfen verflüchtigte sich ein gelbes Oel, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde. Der Geruch desselben erinnerte an Phenylnitromethan; auch gab es, wie letzteres, die Liebermann'sche Reaction auf Nitrosokörper. Leider konnte aber wegen der geringen Menge und schwierigen Reinigung der Verbindung nicht genug Material zur Analyse erhalten werden.

Im Rückstand blieb nach dem Abblasen des Oeles und Abfiltriren der Flüssigkeit ein schmutzigweisser Niederschlag, in welchem durch die Fluoresceïnreaction Phtalsäureanhydrid nachgewiesen wurde.

Die Bildungsweise und das Verhalten des Oeles sprechen daher dafür, dass das Nitro-*p*-xylalphtalid sich in der erwarteten Weise umgesetzt hat, und dass ich *p*-Tolylnitromethan in Händen hatte.

Das Nitro-*p*-xylalphtalid bildet das Ausgangsmaterial für die nachfolgende Synthese des *p*-Tolylisochinolins, welche sich in vier Phasen vollzieht.

X. *Synthese des p-Tolylisochinolins.*

1. Verhalten des Nitro-*p*-xylalphtalids bei der Reduction.

Die mit rothem Phosphor fein verriebene Nitroverbindung wird in kleinen Portionen in siedende Jodwasserstoffsäure eingetragen, wobei dieselben Bedingungen wie bei der Reduction des *p*-Xylalphtalimidins (s. oben) innegehalten werden.

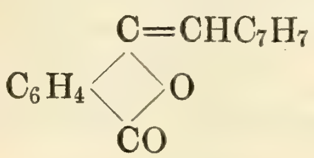
---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3165.

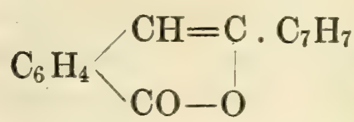
Unter sehr heftiger Reaction färbt sich die Masse tiefbraun und schwimmt als Oel auf der Flüssigkeit. Nach etwa einstündigem Erhitzen am Luftkühlrohr scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit ein dunkles Harz ab, welches mit Wasser und einigen Tropfen Natriumbisulfit zur Entfärbung ausgekocht wird. Darauf löst man es in Alkohol und filtrirt von dem ungelösten Phosphor ab. Wenn die Flüssigkeit noch durch Spuren von Jod braun gefärbt ist, wird zuvor bis zur Entfärbung schweflige Säure eingeleitet. Aus der eingedampften, alkoholischen Lösung scheiden sich meist noch etwas bräunlich gefärbte, säulenförmige Krystalle ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein weiss erscheinen. Sie zeigen den Schmelzpunkt 116°. Der Analyse zufolge liegt eine Verbindung von der Formel $C_{16}H_{12}O_2$ vor:

Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$.		Gefunden
C	81.35	81.27 pCt.
H	5.08	5.17 »

Dieselbe ist also dem *p*-Xylalphtalid isomer und möge daher Iso-*p*-xylalphtalid genannt werden. Es kommt ihr, wie einerseits aus den Beobachtungen am Benzalphtalid und *m*-Xylalphtalid, andererseits aus den weiterhin beschriebenen Umsetzungen hervorgeht, im Gegensatz zum *p*-Xylalphtalid, folgende Constitution zu:



p-Xylalphtalid.



Iso-*p*-xylalphtalid.

2. Iso-*p*-xylalphtalimidin.

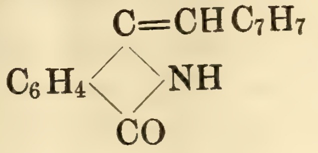
Wie im *p*-Xylalphtalid kann auch im Iso-*p*-xylalphtalid das beiderseits an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatom sehr leicht durch den Imidrest ersetzt werden.

Es bildet sich in diesem Falle direct das Imid bei etwa 4 stündigem Erhitzen von Iso-*p*-xylalphtalid mit etwa der 5 fachen Menge alkoholischem Ammoniak auf 100°. Beim langsamen Erkalten scheiden sich im Rohr schöne, weisse, oft bis 1 cm lange, auf beiden Seiten zugespitzte Säulen ab. Nach dem Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Alkohol schmelzen dieselben bei 226—228°.

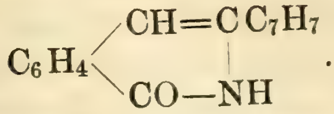
Die Analysen weisen auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{13}NO$ hin:

Ber. für $C_{16}H_{13}NO$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	81.70	81.39	— pCt.
H	5.53	5.67	— »
N	5.96	—	6.25 »

Derselbe ist also dem sich vom *p*-Xylalphtalid ableitenden *p*-Xylalphtalimidin isomer:



p-Xylalphtalimidin.



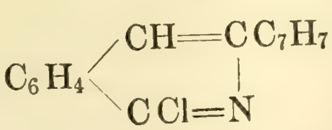
Iso-*p*-xylalphtalimidin.

3. (α)-Chlor-(β)-*p*-Tolylisochinolin.

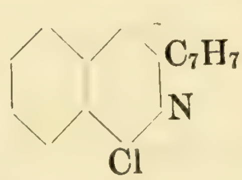
Iso-*p*-xylalphtalimidin wird mit der doppelten Menge Phosphoroxychlorid eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die klare, gelbe Lösung des gebildeten Chlorkörpers in überschüssigem Phosphoroxychlorid wird nach dem Erkalten vorsichtig mit Alkohol versetzt. Es scheidet sich dabei nach der Zerstörung des Phosphoroxychlorides eine weisse, krystallinische Masse ab, welche durch weiteres Hinzufügen von Alkohol und gelindes Erwärmen gelöst wird. Darauf wird bis zur beginnenden Trübung Wasser zugesetzt. Nach dem Erkalten krystallisiren glänzende, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 70—71°, welche sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Alkohol lösen. Die Analysen:

Ber. für $C_{16}H_{12}NCl$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	75.74	76.35	75.41	—	—	pCt.
H	4.73	5.07	4.96	—	—	»
N	5.52	—	—	5.43	—	»
Cl	14.00	—	—	—	13.77	»

bestätigen die Bildung des (α)-Chlor-(β)-*p*-tolylisochinolins,



oder



4. (β)-*p*-Tolylisochinolin.

6 Theile des (α)-Chlor-(β)-*p*-tolylisochinolins wurden mit 1 Theil rothem Phosphor innig gemengt und mit 24 Theilen Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° 3 Stunden auf 170—180° erhitzt. Das Rohr zeigt, erkaltet, keinen Druck. Der Inhalt wird mit viel Wasser unter Zusatz von etwas Natriumbisulfit gekocht und von dem ungelösten Phosphor heiss abfiltrirt. Aus der klaren, gelben Lösung scheiden sich nach dem Eindampfen sehr schöne, lange, schwefelgelbe Nadeln ab, welche nochmals aus Wasser umkrystallisirt werden. Diese bilden das Jodhydrat der Base. Um die freie Base zu er-

halten, löst man es wieder in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und übersättigt mit Kalilauge. Es fällt ein weisses Oel aus, welches beim Abkühlen und Umrühren sofort fest wird. Durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig Ligroïn erhält man schöne, glänzende, weisse Nadeln, welche bei 78° schmelzen, halogenfrei sind und basische Eigenschaften besitzen.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	87.67	87.23	—	pCt.
H	5.94	6.39	—	»
N	6.39	—	6.36	»

Die Verbindung ist mithin als (*β*)-*p*-Tolylisochinolin,



zu bezeichnen. Sie ist in allen üblichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich und verflüchtigt sich nur sehr langsam mit Wasserdämpfen.

Von Salzen ist bereits das in Wasser sehr schwer, leicht in heissem Alkohol lösliche Jodhydrat erwähnt. Aehnlich verhalten sich das Chlor- und Bromhydrat, welche aus heissem Wasser in derben, weissen Säulen anschiessen. Das Chromat wurde in röthlichen, das Pikrat in gelben, das Platinsalz endlich in gelbbraunen, feinverästelten, nadelförmigen Krystallen erhalten. Eine Platinbestimmung des letzteren ergab:

	Ber. für $C_{32}H_{28}N_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt	23.18	22.75 pCt.

---

634. S. Ganelin und St. v. Kostanecki: Zur Constitution der Orthooxyazofarbstoffe.

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

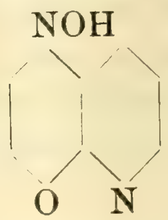
Die Constitution der Orthooxyazokörper ist schon mehrmals Gegenstand von Discussionen gewesen, und es sind verschiedene Mittel zu ihrer Erforschung angewendet worden.

Da es sich hier um die Frage handelt, ob diese Verbindungen ein Hydroxyl enthalten, oder ob sie als Hydrazone aufzufassen sind, so erschien es uns möglich, durch die bei dem Studium der beizenziehenden Farbstoffe gewonnenen Hülfsmittel die Anwesenheit entweder eines Hydroxyls oder eines Chinonsauerstoffatoms in diesen Körpern nachzuweisen.

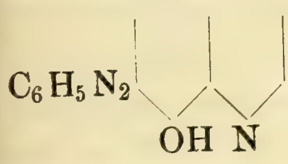
Aus den Untersuchungen des Einen von uns [1]) geht nämlich hervor, dass monohydroxylirte Farbstoffe die Fähigkeit, auf Beizen zu ziehen, erlangen, wenn sich gewisse Atomgruppen in Orthostellung zum Hydroxyl befinden. Würde es aber gelingen, eine der letzteren, welche wohl mit dem benachbarten Hydroxyl, nicht aber mit dem in Orthostellung befindlichen Chinonsauerstoffatom eine tinctogene Gruppe bildet, in die Orthooxyazokörper einzuführen, so könnte ein Färbeversuch zwischen den beiden in Betracht kommenden Formeln entscheiden.

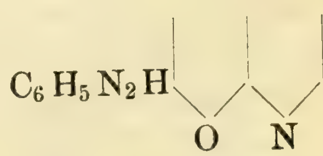
Durch die Arbeiten von Noelting und Trautmann [2]), sowie von dem Einen von uns [3]) sind nun Thatsachen bekannt geworden, welche die Lösung dieser Aufgabe ohne Schwierigkeiten gestatten.

Die erwähnten Arbeiten enthalten nämlich eine Reihe von Beispielen dafür, dass die Derivate des Orthooxychinolins gebeizte Baumwolle anfärben, wenn in ihnen das zu dem Stickstoff des Pyridinkernes in Orthostellung am Benzolkerne befindliche Hydroxyl unverändert geblieben ist, und dass sie diese Eigenschaft einbüssen, sobald, wie z. B. im *ana*-Nitrosoorthooxychinolin,



an Stelle des Hydroxyls ein Chinonsauerstoffatom getreten ist. Es war infolgedessen zu erwarten, dass ein Orthoazoderivat des Orthooxychinolins sich gegen Beizen ganz verschieden verhalten würde, je nachdem es ein Azokörper



(I), oder ein Hydrazon


(II)

ist.

Zunächst musste aber gezeigt werden, dass ein Hydroxyl in Orthostellung zu dem Stickstoff des Pyridinkernes auch den Azofarbstoffen der Chinolinreihe die Fähigkeit ertheilt, auf Beizen zu ziehen. Wir haben deshalb das *ana*-Phenylazoorthooxychinolin, welches, da es ein Paraazoderivat ist, sicher eine Hydroxylgruppe enthalten dürfte, untersucht. Dasselbe ist bereits von Matheus [4]) beschrieben, jedoch auf seine Fähigkeit zu färben nicht geprüft worden. Der an-

1) Diese Berichte XXII, 1347.

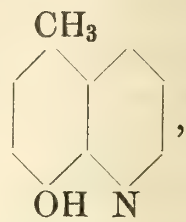
2) Diese Berichte XXIII, 3660.

3) Diese Berichte XXIV, 150.

4) Diese Berichte XXI, 1644.

gestellte Färbeversuch zeigte, dass dieser Farbstoff in der That gebeizte Baumwolle (Thonerdebeize gelb, Eisenbeize braun) anfärbt. Es konnte demnach auf dem von uns eingeschlagenen Wege Aufschluss über die wahre Formel der Orthooxyazokörper erwartet werden, und dieser Weg schien uns namentlich deshalb Beachtung zu verdienen, weil hier die Constitution eines Orthooxyazokörpers selbst, nicht, wie dies bisher meistens geschehen, diejenige seiner Derivate bestimmt wird.

Um nun zu einem Orthoazofarbstoff des Orthooxychinolins zu gelangen, erschien das von Noelting und Trautmann beschriebene Orthooxy-*ana*-methylchinolin,



als ein geeignetes Ausgangsmaterial. Da in dieser Verbindung die Parastellung zum Hydroxyl durch das Methyl besetzt ist, so musste aller Erfahrung nach die Azogruppe in die Orthostellung zum Hydroxyl eingreifen. Dass dies thatsächlich der Fall ist, erhellt aus dem weiter unten beschriebenen Reductionsproducte des erhaltenen Azofarbstoffes.

Metaphenylazoorthooxy-*ana*-methylchinolin,
$C_6H_5N_2C_9H_4(CH_3)N(OH)$.

Zur Darstellung dieses Azofarbstoffes setzt man zu der Diazobenzolchloridlösung die entsprechende Menge in Salzsäure gelösten Orthooxy-*ana*-methylchinolins und trägt das Gemisch in verdünntes Alkali ein. Der ausgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt und aus Essigsäure umkrystallisirt. Er bildet carminrothe Nadeln, die bei 120° schmelzen. In kaltem Wasser ist der Farbstoff unlöslich, von heissem werden Spuren aufgenommen. Von Alkalien werden nur geringe Mengen in der Hitze gelöst, concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit gelbrother Farbe auf.

Die Analyse ergab mit der Theorie gut übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5N_2C_9H_4(CH_3)N(OH)$
C	73.33	73.00 pCt.
H	5.29	4.94 »
N	15.95	15.96 »

Der mit dieser Verbindung ausgeführte Färbeversuch sprach entschieden zu Gunsten der Azoformel und lässt sich mit der Auffassung dieses Farbstoffs als Hydrazon durchaus nicht in Einklang bringen,

da in der Hydrazonformel keine saure Gruppe vorhanden ist. Die erhaltenen Nüancen sind gelbroth auf Thonerdebeize, dunkelbraun auf Eisenbeize. Durch Zinn und Salzsäure wird der Körper in Anilin und ein Amidooxy-methylchinolin gespalten. Um in der letzteren Verbindung die Orthostellung der Amidogruppe zum Hydroxyl zu beweisen, haben wir das von Noelting und Trautmann dargestellte Metanitrosoorthooxy-*ana*-methylchinolin, welches sicher ein Orthonitrosophenol ist, gleichfalls mit Zinn und Salzsäure reducirt. Wir konnten aus dem Reductionsproducte ein Amidooxy-methylchinolin isoliren, das sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem aus der Azoverbindung dargestellten erwies. Die Reduction des Nitrosoproductes mit Zinn und Salzsäure geht jedoch nicht ganz glatt vor sich; es bilden sich leicht-oxydable Substanzen, die die Reinigung des Amidokörpers bedeutend erschweren [1]).

Metaamidoorthooxy-*ana*-methylchinolin,
$C_9H_4N(CH_3)(OH)(NH_2)$.

Das salzsaure Salz wird durch Eindampfen der entzinnten Flüssigkeit gewonnen. Es krystallisirt aus heissem Wasser in rothen, oft centimeterlangen Prismen.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_4N(CH_3)(OH)(NH_2).HCl$
C	57.16	57.01 pCt.
H	5.75	5.23 »
N	13.10	13.30 »
Cl	16.95	16.86 »

Die freie Base kann bei schnellem Arbeiten leicht rein erhalten werden. Aus der Lösung des salzsauren Salzes fällt sie auf Zusatz von Natriumcarbonat aus. Sie wird möglichst rasch abgepresst, über Schwefelsäure getrocknet und aus Benzol, in dem sie in der Wärme sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt. Beim Einengen der Benzollösung krystallisirt sie in grossen, breiten Spiessen, deren Schmelzpunkt bei 139° liegt. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_4N(CH_3)(OH)(NH_2)$
C	69.08	68.96 pCt.
H	5.97	5.85 »
H	16.00	16.09 »

---

[1]) Bessere Resultate werden erzielt, wenn man die Reduction mit Schwefelammonium vornimmt. Zu dem Zwecke suspendirt man das Nitroso-oxy-methylchinolin in verdünntem Ammoniak und leitet in der Wärme Schwefelwasserstoff so lange ein, bis die gelbe Farbe der Nitroso-oxy-methyichinolinkrystalle verschwindet. Das erhaltene Amidooxy-methylchinolin kann durch Ueberführung in das salzsaure Salz von dem gleichzeitig ausgeschiedenen Schwefel befreit werden.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir noch bemerken, dass in der Chinolinreihe alle bisher beobachteten Thatsachen mit der für die beizenziehenden Farbstoffe aufgestellten Theorie in Einklang gebracht werden konnten.

Auch bei den Oxyazofarbstoffen der Chinolinreihe ist dies der Fall.

Der erwähnten Theorie nach sollten nämlich Azoverbindungen derjenigen Oxychinoline, die kein Hydroxyl in der Orthostellung zum Stickstoff des Pyridinkernes enthalten, Beizen nicht anfärben. Wir haben nun das von Matheus beschriebene Phenylazoparaoxychinolin auf sein Färbevermögen geprüft. Es vermag, wie zu erwarten war, auf gebeizter Baumwolle keine Färbungen zu erzeugen.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

635. St. v. Kostanecki und B. Nessler: Ueber einige Oxyxanthone.

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

II. Mittheilung.

Vor Kurzem haben wir mitgetheilt[1]), dass die Salicylsäure sich mit Resorcin, Orcin und Phloroglucin zu Oxyxanthonen paaren lässt, wenn man sie mit jedem dieser Phenole in molecularen Mengen mischt und mit Essigsäureanhydrid destillirt. Gleichzeitig haben wir angegeben, dass es uns gelungen ist, aus dem mit Orcin erhaltenen Reactionsproducte ein neues (β-) Oxymethylxanthon zu isoliren, welches sich von dem gleichzeitig entstehenden Isomeren höchst auffallend unterscheidet. Es ist farblos und löst sich leicht mit schwach gelber Farbe in Alkali, während die α-Verbindung gelb gefärbt erscheint und, wie schon Michael gefunden, ein in heissem Wasser sehr schwer lösliches, intensiv gelbes Natriumsalz liefert.

Da wir bisher nur aus der Elementaranalyse das Vorliegen eines isomeren Oxymethylxanthons erschlossen haben, so schien es uns wünschenswerth, durch Darstellung seiner Acetylverbindung diese Auffassung zu controlliren.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 1894.

Acetyl-β-Oxymethylxanthon, $C_{13}H_6O_2(CH_3)(O.COCH_3)$.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat wird das β-Oxymethylxanthon in eine Acetylverbindung übergeführt, welche aus verdünntem Alkohol in blendend weissen Nadeln krystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 127°.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_6O_2(CH_3)(O.COCH_3)$
C	71.49	71.64 pCt.
H	5.04	4.48 »

Ganz ähnlich, wie das Orcin, verhält sich auch das Resorcin bei der Destillation mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid. Es entsteht, wie bereits in unserer ersten Mittheilung angedeutet, neben dem von Michael entdeckten α-Oxyxanthon noch eine isomere Verbindung, welche wir nun in reinem Zustande isolirt haben.

β-Oxyxanthon, $C_{13}H_7O_2(OH)$.

Das β-Oxyxanthon entsteht nur in sehr geringer Menge, kann aber wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkali dem Destillate entzogen werden. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 242° schmelzen und in Natronlauge mit äusserst schwach gelber Färbung löslich sind. Dass hier in der That ein dem α-Oxyxanthon isomerer Körper vorliegt, ersieht man aus den bei der Analyse gefundenen Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_7O(OH)$
C	73.81	73.58 pCt.
H	4.63	3.77 »

Betreffs des von uns beschriebenen 1,3-Isoeuxanthons haben wir Folgendes nachzutragen:

Seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid braun. In Ammoniak ist es leicht löslich; Magnesiumsulfat ruft in dieser Lösung einen hellgelben Niederschlag hervor. Mit Natriumamalgam färbt sich das Isoeuxanthon schwach blutroth, nach einigem Stehen wird die Lösung entfärbt und liefert beim Ansäuern einen ziegelrothen Niederschlag. Das Diacetylisoeuxanthon wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsaurem Natron erhalten. Es bildet blendend weisse Nadeln, die bei 144° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_6O_2(O.COCH_3)_2$
C	65.45	65.38 pCt.
H	4.27	3.84 »

Oxydixanthon, $C_{20}H_{10}O_5$.

Als Nebenproduct bei der Darstellung des Isoeuxanthons haben wir einen in Alkohol sehr schwer löslichen Körper erhalten, der ein fast unlösliches, intensiv gelbes Natriumsalz liefert. Wir haben schon

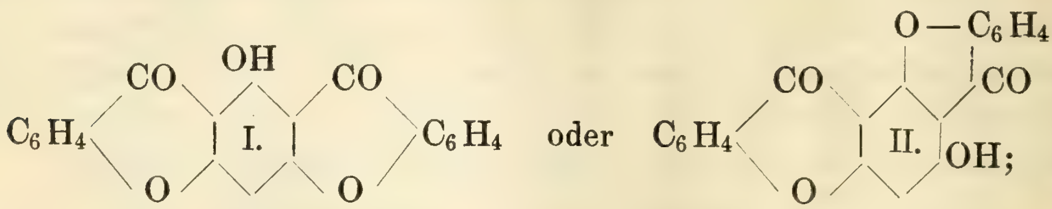
damals die Vermuthung ausgesprochen, dass möglicherweise das Phloroglucin zweimal die Xanthoncondensation gegeben habe, wodurch ein Oxydixanthon entstanden sei:

$$2\,C_6H_4\langle{}^{OH}_{COOH} + C_6H_3(OH)_3 = C_{22}H_{10}O_5 + 4\,H_2O.$$

Die Analyse hat diese Auffassung bestätigt:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{10}O_5$
C	72.48	72.72 pCt.
H	3.24	3.06 »

Das Oxydixanthon krystallisirt aus Eisessig in gelben Blättchen vom Schmp. 258°. Seine Eigenschaft, mit Natronlauge ein gelbes, unlösliches Salz zu bilden, steht mit der von uns angenommenen Formel gut im Einklang, indem ähnliche Salze nur bei monohydroxylirten Xanthonderivaten beobachtet worden sind. Für das Oxydixanthon leiten sich theoretisch zwei Formeln ab:



es muss indessen weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, zu entscheiden, welche dieser Formeln die richtige ist.

Nach der üblichen Methode acetylirt, liefert es eine weisse Acetylverbindung, die wir jedoch wegen Mangel an Material nicht näher untersucht haben.

In viel geringerer Menge als das Oxydixanthon tritt beim Phloroglucin noch ein drittes Condensationsproduct auf, das aus Eisessig in gelben Täfelchen krystallisirt, bei 320° nicht schmilzt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz löst. In Natronlauge ist es unlöslich und lässt sich nicht acetyliren. Es könnte diesen Eigenschaften nach hier ein Trixanthon vorliegen, wenn man annehmen will, dass das Phloroglucin mit drei Molekülen Salicylsäure dreimal die Xanthoncondensation eingegangen ist.

Zur Synthese des Euxanthons.

Nachdem Bistrzycki und der Eine von uns[1]) gezeigt hatten, dass durch Destillation der β-Resorcylsäure mit Essigsäureanhydrid ein Dioxyxanthon erhalten werden kann, lag es nahe, die Synthese des Euxanthons unter Anwendung anderer Oxysalicylsäuren auf diesem

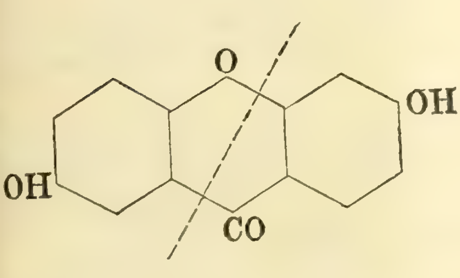
[1]) Diese Berichte XVIII, 1987.

Vege zu versuchen. Da hierbei vor Allem die Hydrochinoncarbonäure in Betracht zu ziehen war, so wurde damals dieser Versuch nter verschiedenen Bedingungen ausgeführt; indessen gelang es nicht, in Dioxyxanthon in dem Reactionsproducte aufzufinden, da die erwähnte Säure bei der Destillation in Hydrochinon und Kohlensäure zerfiel. Wegen dieser Unbeständigkeit der Hydrochinoncarbonsäure wurde die Destillation eines Gemisches von Hydrochinoncarbonsäure und β-Resorcylsäure unterlassen. Gräbe war indessen auf Grund seiner sorgfältigen und mit grosser Ausdauer durchgeführten Untersuchungen über den Abbau des Euxanthons zu der Vermuthung gelangt, dass sich dieses gerade durch Paarung der beiden oben genannten Säuren erhalten lassen müsse, und es gelang ihm[1]) auf diesem Wege in der That, die so lange gesuchte Synthese auszuführen.

Infolge der von uns neuerdings gemachten Erfahrungen, wonach viele Oxyxanthone auch durch Paarung von Salicylsäuren mit den Phenolen darstellbar sind, erschien es uns fraglich, ob für die Synthese des Euxanthons zwei Oxysalicylsäuren durchaus erforderlich seien. Es konnte vielmehr die Bildung des Euxanthons einerseits durch Condensation einer Resorcincarbonsäure mit Hydrochinon, andererseits durch Paarung der Hydrochinoncarbonsäure mit Resorcin erwartet werden. Der mit β-Resorcylsäure und Hydrochinon ausgeführte Versuch lieferte jedoch kein Euxanthon; dagegen gab das aus Hydrochinoncarbonsäure und Resorcin erhaltene Destillat an Alkali einen Körper ab, der in grossen, gelben Nadeln sublimirte und mittelst der Natriumamalgamreaction als Euxanthon erkannt werden konnte.

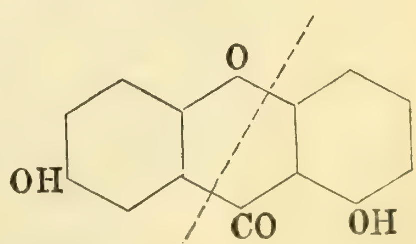
Nach dieser Bildungsweise erscheint für das Euxanthon neben der bereits von Gräbe aufgestellten Formel I.

I.



auch noch die Formel II.

II.

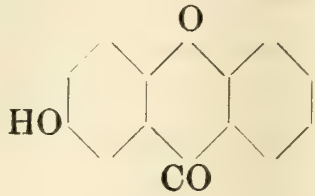


möglich, da die Hydrochinoncarbonsäure an zwei Stellen des Resorcinmoleküls unter Bildung eines Dioxyxanthons eingreifen kann. Welche dieser beiden Formeln in Wirklichkeit dem Euxanthon zukommt, lässt sich mit Sicherheit noch nicht entscheiden. Die Thatsache, dass die

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1405.

β-Resorcylsäure und das Hydrochinon kein Euxanthon liefern, wollen wir nicht als Argument gegen die Formel I. ins Feld führen, da immerhin die Möglichkeit vorhanden ist, dass das Hydrochinon nicht so leicht wie das Resorcin die Xanthoncondensation eingeht. In der That erhielten wir bei der Destillation der Salicylsäure mit Hydrochinon in geringerer Menge als beim Resorcin einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, der über 320° schmilzt und in Natronlauge mit gelber Farbe löslich ist. Trotzdem die Analyse einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt ergab (Gefunden C = 74.73, H = 4.31 pCt.; berechnet C = 73.58, H = 3.77 pCt.), glauben wir doch diese Verbindung als 2-Monooxyxanthon



ansprechen zu dürfen.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

636. O. Wallach: Ueber Derivate des Carvol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 14. December.)

Das durch Reduction des Nitrosopinen, $C_{10}H_{15}NO$, entstehende Pinylamin, $C_{10}H_{15}NH_2$, lässt sich durch Ammoniakabspaltung in Cymol überführen, und diese Reaction zeigt, wie nahe Beziehungen zwischen Pinen und Cymol bestehen[1]).

Es existiren nun Angaben in der Literatur über eine mit dem Pinylamin isomere Base, das »Carvylamin«, welches von Goldschmidt durch Reduction von Carvoxim mit Natriumamalgam[2]), von Leuckart und Bach durch Behandeln des Carvol mit Ammoniumformiat[3]) dargestellt wurde. Die genannten Forscher schreiben dem Carvylamin die Formel $C_{10}H_{15}NH_2$ zu. H. Lampe[4]) hat auf Ver-

---

[1]) Diese Berichte 24, 1549.

[2]) Diese Berichte 19, 3232; 20, 486.

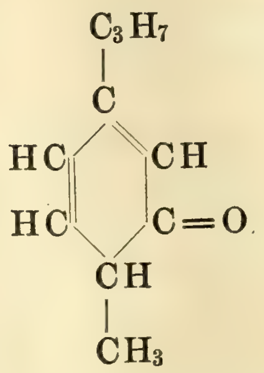
[3]) Diese Berichte 20, 113,

[4]) H. Lampe, zur Kenntniss von Carvol und Campher, Inaug.-Dissert. Göttingen 1889.

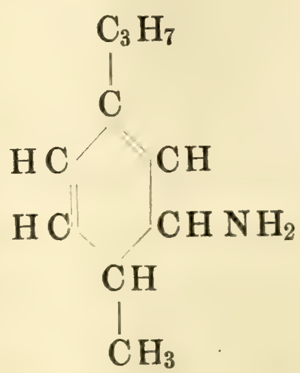
anlassung von Leuckart das Carvylamin etwas eingehender untersucht und u. a. gefunden, dass das Carvylamin beim Destilliren sich unter Abspaltung von Ammoniak theilweise zersetzt, wobei, wie er meint, »jedenfalls Cymol gebildet wird«, und etwas weiter sagt er: »Die Zersetzung kann überhaupt wohl nur unter Bildung dieses Kohlenwasserstoffs gedacht werden: $C_{10}H_{15}NH_2 = C_{10}H_{14} + NH_3$.«

Es war von Belang, sicher zu stellen, ob die Reaction wirklich in diesem Sinne verläuft, denn damit wäre eine wichtige Stütze für die von Goldschmidt vorgeschlagene Carvol-Formel gewonnen.

Ist Carvol:



so muss man, wenigstens auf Grund der vorliegenden Angaben, für Carvylamin die Formel aufstellen:



und man sieht auf den ersten Blick, dass eine so constituirte Base bei der Ammoniakabspaltung in der That nichts Anderes als Cymol liefern kann.

Nach der vortrefflichen Leuckart'schen Methode sind nun durch Dr. A. Hesse, der mich bestens bei dieser Untersuchung unterstützt hat, bedeutende Mengen, s. g. Carvylamin, sowohl aus Rechtscarvol als auch aus Linkscarvol dargestellt worden. Die Basen sieden im luftverdünnten Raum ohne Zersetzung und zwar bei 94° — 95° unter 16 mm Druck; das spec. Gewicht wurde bei 20° = 0.889 gefunden, ist jedoch schwer genau zu bestimmen, weil die Körper so schnell Kohlensäure absorbiren. Die Basen sind activ im Sinne des Ausgangsmaterials.

Das vermeintliche Rechtscarvylamin wurde nun durch Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung in das Chlorhydrat übergeführt. Die Base nimmt zunächst 1 Mol. Salzsäure auf und das entstandene Monochlorhydrat fällt in Form eines weissen Niederschlages aus. Leitet man zu lange Salzsäure in die Lösung ein, so entsteht ein in Aether lösliches Bichlorhydrat, von dem bei dieser Gelegenheit nicht weiter die Rede sein soll.

Das nicht weiter gereinigte Monochlorhydrat schmilzt bei etwa 183°—184°. Für das Salz der aus Carvoxim erhaltenen Base giebt Goldschmidt ca. 180° als Schmelzpunkt an. Sobald man das geschmolzene Salz ein wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bemerkt man eine Zersetzung. Diese wurde nun absichtlich in grösserem Maassstabe herbeigeführt. In Portionen zu je 30—50 g wurde das trockene Chlorhydrat in einem Destillationsgefäss erhitzt. Das Salz schmilzt zunächst und sobald man es überhitzt, tritt eine höchst charakteristische Erscheinung ein. Es spaltet sich ein Kohlenwasserstoff ab, der überdestillirt, fast ohne dass neue Wärmezufuhr nöthig wird. Im Rückstand bleibt reiner Salmiak.

Der Vorgang spielt sich ganz überraschend glatt ab. Keine Spur von Verharzung oder von Verkohlung macht sich bemerklich. Der überdestillirte Kohlenwasserstoff wurde durch Destillation im Dampfstrom von mitgerissenen Salztheilen befreit, dann mit Aetzkali getrocknet und bei gewöhnlichem Druck rectificirt. Bei weitem die grösste Menge ging zwischen 175°—180° über. Der Geruch des Products ist von dem des Cymol nicht zu unterscheiden und im Vertrauen auf die vorliegenden Angaben zweifelte ich auch zunächst gar nicht daran, wirklich Cymol unter Händen zu haben. Indess, durch langjährige Arbeiten mit Terpenen darüber belehrt, wie groben Täuschungen man unterworfen sein kann, wenn man es versäumt, jeden Versuch, der irgend für die Identificirung einer Verbindung dienen kann, auch wirklich auszuführen, wurde zunächst ein Oxydationsversuch angestellt, um das vermeintliche Cymol in *p*-Oxyisopropylbenzoësäure zu verwandeln. Da zeigte es sich denn sogleich, dass man es gar nicht mit Cymol, sondern mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff zu thun habe. Lösungen von Kaliumpermanganat wirkten schon in der Kälte mit grosser Energie auf die Verbindung ein, während Cymol tagelang damit gekocht werden muss, wenn eine Oxydation erzielt werden soll. Ebenso waren Lösungen des Kohlenwasserstoffs im Stande, grosse Mengen von Brom unter sofortiger Entfärbung aufzunehmen. Schliesslich erwies sich die Verbindung als optisch activ und das spec. Gewicht wurde bei mittleren Fractionen = 0.847 bei 20° gefunden, während es für Cymol zu etwa 0.86 angegeben wird.

Wenn es nun ausgeschlossen war, dass der bei der Spaltung des »Carvylamin« gebildete Kohlenwasserstoff Cymol vorstellte, musste man

n die Entstehung einer ungesättigten Verbindung $C_{10}H_{14}$ denken, etwa derjenigen analog, welche ich früher aus dem Tribromid $C_{10}H_{17}Br_3$ erhalten hatte[1]). Jedenfalls schienen die beobachteten Thatsachen gegen die Zulässigkeit der Goldschmidt'schen oder einer dieser ähnlichen Carvolformel zu sprechen, und ich bin in der That einige Zeit der Ansicht gewesen, dass die Unrichtigkeit der durch jene Formel wiedergegebenen Auffassung nunmehr erwiesen sei. Ein sicherer Schluss war aber doch noch nicht zu ziehen, da ein Punkt Schwierigkeiten bereitete: die Analysen. Mindestens 40 Analysen des Kohlenwasserstoffs aus dem Carvylamin sind ausgeführt worden. Zuerst stimmten die Analysen auf 100, dann waren von demselben Material durchaus keine übereinstimmenden Analysen mehr zu erzielen. Aber auch die besten Analysen wiesen für $C_{10}H_{14}$ zu viel Wasserstoff auf, für $C_{10}H_{16}$ etwas zu wenig. Der erste Punkt erklärte sich durch den Nachweis, dass der Kohlenwasserstoff sehr leicht Sauerstoff absorbirt. Der zweite Punkt war schliesslich nur noch erklärlich mit der Annahme, dass die vorliegende Substanz überwiegend aus einem Terpen, $C_{10}H_{16}$, bestand, verunreinigt durch eine wasserstoffärmere Verbindung. War das wirklich der Fall, so konnte allerdings dem Carvylamin unmöglich die Formel $C_{10}H_{15}NH_2$ zukommen. Diese Voraussetzung hat sich denn auch als zutreffend erwiesen. Bei der Umsetzung des Carvols mit Ammoniumformiat entsteht eben, ganz unerwarteter Weise, nicht Carvylamin, sondern Bihydrocarvylamin $C_{10}H_{17}NH_2$,[2]) wie auch durch Analysen, welche von Derivaten der Base vorliegen, bestätigt wird. Das soll indess hier nicht näher erörtert, sondern nur noch die Frage berührt werden: Welch' Terpen bildet sich bei der Ammoniakabspaltung aus Bihydrocarvylamin?

Auch das ist bis zu gewissem Grade ganz klargelegt worden. Bei der Behandlung des Kohlenwasserstoffs mit salpetriger Säure unter geeigneten Bedingungen[3]) entsteht nämlich das bei 155° schmelzende Terpinennitrosit, $C_{10}H_{16}N_2O_3$. Als Spaltungsproduct des Bihydrocarvylamins tritt also Terpinen auf. Das Terpinen ist aber nicht rein, denn die Ausbeute an Nitrosit ist nicht besonders reichlich. Der analytische Befund hatte ja auch schon angezeigt, dass dem Terpinen ein an Wasserstoff ärmerer Körper beigemengt sein müsse. Die weitere Untersuchung hat auch alsbald Aufschluss darüber gegeben,

---

[1]) Diese Berichte 24, 1568.

[2]) Dieselbe Base dürfte bei der Reduction des Carvoxim entstehen. Alle vorliegenden Beobachtungen sprechen dafür, doch bleibt noch der bestimmte Nachweis zu führen.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 238, 107; 239, 35.

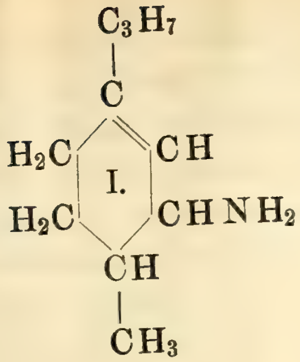
dass das Terpinen eine kleine, durch fractionirte Destillation davon absolut untrennbare Menge Cymol enthält. Das Cymol wurde in folgender Weise nachgewiesen. Eine erhebliche Menge des rohen Kohlenwasserstoffs wurde in der Kälte so lange mit Kaliumpermanganatlösung durchgeschüttelt, bis keine Oxydation mehr erfolgte. Der nicht verbrauchte Kohlenwasserstoff wurde mit Wasserdampf abgetrieben und mit dem übergegangenen Antheil dasselbe Verfahren so oft wiederholt, bis die Farbe auch sehr verdünnter Lösungen von Permanganat beim Durchschütteln mit dem Kohlenwasserstoff bestehen blieb. Die so erhaltene kleine Menge Kohlenwasserstoff wurde nun in der Wärme mit Kaliumpermanganat oxydirt und dabei reichliche Mengen Terephtalsäure und gut krystallisirter *p*-Oxyisopropylbenzoësäure vom Schmp. 156^0 gewonnen.

Ob das Cymol, welches das Terpen aus Hydrocarvylamin begleitet, seine Bildung dem Vorhandensein einer keinen Menge wirklichen Carvylamins in der Hydrobase verdankt, oder ob bei der Ueberhitzung des Chlorhydrats etwas von dem Terpen unter Wasserstoffabspaltung sich zersetzt, kann noch nicht angegeben werden. Es ist das aber auch von secundärer Bedeutung. Viel wichtiger ist die Frage, ob Terpinen das einzige Terpen ist, das bei der Spaltung des Hydrocarvylamins auftritt. Darüber volle Sicherheit zu schaffen, ist eine recht schwere Aufgabe. Gross kann die Menge eines etwa gebildeten zweiten Terpens keinesfalls sein. Erfahrungsgemäss ist es aber besonders schwierig, die anderen Terpene nachzuweisen, gerade wenn sie mit Terpinen gemischt sich vorfinden.

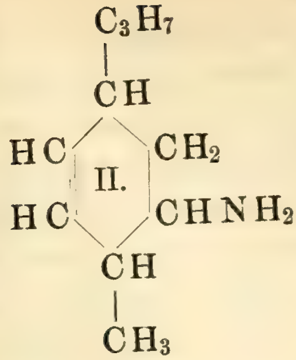
Will man nun annehmen, dass kein zweites Terpen bei der beschriebenen Reaction auftritt, so muss man die sehr wichtige Folgerung ziehen, dass Terpinen nicht nur in einer inactiven, sondern auch in activen Modificationen existirt, welche in Berührung mit Säuren, also auch bei der Ueberführung in das Nitrosit inactivirt werden.

Die Bedenken, welche die gemachten Beobachtungen anfangs nothwendigerweise hinsichtlich der Goldschmidt'schen Carvolformel erwecken mussten, sind nach Klarlegung der thatsächlichen Verhältnisse geschwunden. Setzt man aber die Richtigkeit jener Formel voraus, so wird man nunmehr weiter zu dem Schluss gedrängt, dass das Terpinen nicht, wie früher als möglich angenommen worden ist, eine Aethylenbindung in der Seitenkette besitzt, sondern dass es ein wahres Hydrocymol ist.

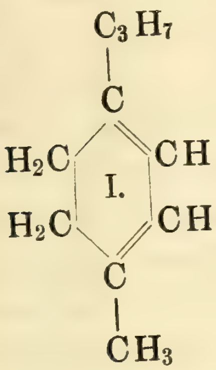
Vom Carvol sind — mit Zugrundelegung der Goldschmidt'schen Formel — zwei Bihydrocarvylamine ableitbar, die beide gleich gut bei der Reduction mittelst Ammoniumformiat daraus entstehen könnten, nämlich:

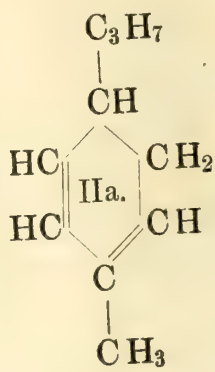


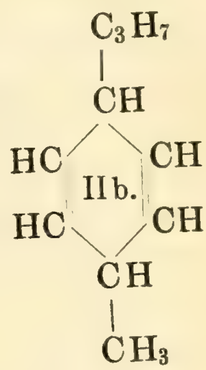
und



In beiden Verbindungen ist die Möglichkeit gegeben, dass die NH_2-Gruppe mit Wasserstoff, der in Ortho-Stellung steht, austritt. Aus I ist aber nur ein Hydrocymol auf diese Weise zu bilden, aus II sind deren zwei möglich, wie durch die folgenden Formelbilder erläutert wird:







Eine Verbindung, der die Constitution IIb zukommt, müsste optisch inactiv sein. Sollte es sich daher bestätigen, dass das Terpinen optisch activ auftreten kann, so würde nur noch zu entscheiden bleiben, ob diesem Terpen die Formel I oder IIa zukommt. Alles ist natürlich nur unter der Voraussetzung richtig, dass die bekannte Carvolformel die Atombindungen im Carvol richtig wiedergiebt [1]).

---

[1]) Gelegentlich meines im Anfang dieses Jahres in der Gesellschaft gehaltenen Vortrages, habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass, falls das Carvol als aromatisches Hydroketon aufgefasst wird, sich einige Schwierigkeiten ergaben, sobald man den Uebergang von Limonennitrosochlorid in Carvol sich verdeutlichen und dabei die Annahme von Bindungsverschiebungen vermeiden will (s. diese Berichte XXIV, 1566). Für diesen Zweck war es von geringer Bedeutung, an welcher Stelle man die Doppelbindungen im Carvol annahm. Bei der Drucklegung des Vortrages sind aber aus Versehen an der citirten Stelle für Carvol und Carvoxim Formeln eingesetzt worden, welche der optischen Activität dieser Körper keine Rechnung tragen. Ich möchte bei dieser Gelegenheit deshalb darauf aufmerksam machen, dass die Formeln auf S. 1564 u. f. entsprechend zu verbessern sind und dass die oben benutzte Carvol-Formel an die Stelle zu setzen ist. Die Argumentation, auf die es loc. cit. wesentlich ankam, wird dadurch nicht hinfällig.

Wie man dem eben Mitgetheilten entnehmen wird, sind auf Grund der neuesten Beobachtungen, für das Terpinen grade diejenigen oder wenigstens sehr ähnliche Formeln mit in Betracht zu ziehen, welche man bis dahin wohl dem (sich ganz anders verhaltenden) Limonen zuschrieb. Für die Theorie der Terpene ist das natürlich von grosser Bedeutung und der Frage, wie das Terpinen sich bildet und wie es sich verhält, muss nun besondere Aufmerksamkeit zugewandt werden. Nach dieser Richtung liegt denn auch bereits verschiedenes Neues vor.

Um die Verhältnisse weiter zu klären, hat Hr. Kruse auf meine Veranlassung das Hydrocarvylamin eingehender studirt und Einiges aus dieser Untersuchung soll hier gleich mitgetheilt werden.

Bihydrocarvylamin lässt sich durch salpetrige Säure in einen Alkohol überführen, das Bihydrocarveol, $C_{10}H_{17}OH$, vom Siedepunkt 224°, spec. Gewicht = 0.935 bei 22°, $n_D = 1.48506$. Zu dieser Verbindung könnte man möglicherweise auch direct aus dem Carvol gelangen. Leuckart hat die Reduction des Carvols früher bereits in Angriff genommen. Nach seiner ersten Mittheilung[1]) sollte aber dem daraus entstehenden Alkohol die Formel $C_{10}H_{15}OH$ zukommen und er bezeichnet ihn als Carveol. Bereits gelegentlich der schon erwähnten, von H. Lampe auf Leukart's Veranlassung unternommenen Untersuchung hat sich herausgestellt, dass die erste Angabe irrthümlich war. Bei der Reduction des Carvols in alkoholischer Lösung mit Natrium entsteht Bihydrocarveol, $C_{10}H_{17}.OH$, vom Siedepunkt 224°—225°, spec. Gewicht = 0.927 bei 20°, $n_D = 1.48168$.

Ob die beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Alkohole $C_{10}H_{17}OH$ identisch oder verschieden von einander sind, darüber werden Versuche Auskunft geben, die noch nicht abgeschlossen sind und deshalb hier auch noch nicht besprochen werden sollen. Worauf ich jetzt schon die Aufmerksamkeit lenken möchte, ist der Umstand, dass das Bihydrocarveol nicht nur mit Terpineol[2]) isomer ist, sondern auch in allen wesentlichen Eigenschaften sich mit Terpineol nahe verwandt erweist. Der Geruch der Verbindungen ist kaum zu unterscheiden, ebenso stimmen Siedepunkt, spec. Gewicht u. s. w. fast überein.

Nun kann es nicht zweifellos sein, dass es mehrere Terpineole giebt, welche sich nur durch die relative Stellung, welche die (OH)-Gruppe im Molekül einnimmt, von einander unterscheiden. Vielleicht entsteht schon bei der Wasserabspaltung aus Terpinhydrat ein Gemenge

---

[1]) Diese Berichte XX, 114.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 264.

verschiedener Terpineole, wie ja auch das gleichzeitige Auftreten isomerer Kohlenwasserstoffe dabei von mir nachgewiesen ist[1]).

Einige der bis jetzt bekannten Terpineole erstarren schwer, andere leicht. Hr. Dr. Gildemeister hat z. B., wie er mir kürzlich freundlichst mittheilte, neuerlich ein prachtvoll krystallisirtes, erst bei etwa 30° schmelzendes Terpineol aus Cajeputöl isolirt.

Das Bihydrocarveol, von dem beiläufig sowohl die rechts- als auch die linksdrehende Modification dargestellt wurde, ist nun mit dem gewöhnlichen Terpineol aus Terpinhydrat keinenfalls identisch. Es zeigt aber eine ganz besonders wichtige Reaction, durch welche seine Verwandtschaft mit jenem ganz ausser Zweifel gestellt wird.

Kocht man Bihydrocarveol nämlich mit verdünnter Schwefelsäure, so geht es glatt in einen Kohlenwasserstoff über. Die in üblicher Weise abgeschiedene Verbindung hatte folgende Eigenschaften: Geruch von dem des Cymol nicht zu unterscheiden, Siedepunkt: 178—180°, spec. Gewicht = 0.847, n_D = 1.48458, inactiv. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure entstand ungemein reichlich Terpinennitrosit. Es liegt demnach Terpinen vor und zwar im Zustande grösserer Reinheit als dieser Kohlenwasserstoff bis jetzt erhalten werden konnte. Allerdings scheint das Präparat auch in diesem Fall cymolhaltig zu sein.

Jedenfalls steht nunmehr fest, dass Bihydrocarvylamin und Bihydrocarveol beide leicht in Terpinen überführbar sind und diesem Kohlenwasserstoff wohl näher stehen als dem Limonen. Zu untersuchen bleibt allerdings noch, ob Bihydrocarveol unter geeigneten Bedingungen sich nicht — ähnlich dem Terpineol — auch in andere Terpene wird überführen lassen.

Eine nähere Charakteristik der vorstehend nur kurz erwähnten Verbindungen und eine ausführlichere Darlegung der aus den mitgetheilten Beobachtungen sich ergebenden neuen theoretischen Gesichtspunkte soll s. Z. in den Annalen der Chemie erfolgen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 230, 266 und 236, 20.

637. O. Wallach: Ueber Menthylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. December.)

Die Leichtigkeit, mit der sich unter geeigneten Bedingungen Ketone mit Hülfe von Ammoniumformiat in Amine überführen lassen, legte den Gedanken nahe, auf diesem Wege auch die Gewinnung des Menthylamins, $C_{10}H_{19}NH_2$, zu versuchen. Diese Substanz darf als Repräsentant einer völlig hydrirten Base der Benzolreihe angesprochen werden. Ein Gelingen des Versuches zu ihrer Darstellung war insofern von Wichtigkeit, als man noch kein völlig hydrirtes aromatisches Amin kennt, während analoge Verbindungen der Naphtalinreihe durch die schönen Versuche von Bamberger zugänglich geworden sind.

Je 5 g Menthon wurden mit 6 g Ammoniumformiat einige Stunden auf 190—200° erhitzt. Es bildet sich dabei glatt nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{18}O + 2HCO_2(NH_4)$$
$$= CO_3NH_4 . H + H_2O + C_{10}H_{19}NHCOH$$

die Formylverbindung der gesuchten Base. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Amid leicht zerlegt, die Base kann dann mit Wasserdämpfen übergetrieben werden. Trocknen mit Kali und einmalige Destillation im luftverdünnten Raum in einem Wasserstoffstrom genügt, um die Verbindung chemisch rein herzustellen.

Das Menthylamin ist eine wasserhelle, dem Hydrocarvylamin und Fenchylamin ungemein ähnlich riechende Flüssigkeit von so stark basischer Natur, dass ein Tropfen, in ein offenes Gefäss gebracht, in Folge von Kohlensäure-Anziehung fast momentan erstarrt. Die Base siedet ohne jede Zersetzung constant zwischen 208—209°, das specifische Gewicht wurde bei 20° zu 0.862 ermittelt, der Brechungsexponent $n_D = 1.46058$. Auf sehr grosse Genauigkeit können diese letzteren Zahlen bei der angegebenen Neigung der Base, Kohlensäure aufzunehmen, natürlich keinen Anspruch machen.

Das Nitrat und das Sulfat der Base sind sehr löslich, das Chlorhydrat ist luftbeständig und gut krystallisirt, das Oxalat ist schwer löslich in Wasser. Das Platinsalz löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser. Mit Schwefelkohlenstoff gemischt, erwärmt sich die Base sehr stark, unter Bildung eines in Wasser sehr schwer löslichen, krystallinischen Products. Mit Aldehyden condensirt sie sich sofort unter Wasseraustritt.

Um die schön krystallisirende, bei 160—161° schmelzende Acetylverbindung herzustellen, genügt es, Menthylamin wenige Minuten mit Essigsäure-Anhydrid zu kochen. Giesst man das Product dann

in kaltes Wasser, so fällt die Verbindung $C_{10}H_{19}NHCOCH_3$ sofort krystallinisch aus. In Alkohol und Aether ist sie ungemein löslich. Zur Reinigung krystallisirt man sie am besten erst aus verdünntem Alkohol, dann aus Essigäther um.

Besonders verdient das Verhalten des Menthylaminchlorhydrats, $C_{10}H_{19}NH_2 . HCl$, im Vergleich zu dem der entsprechenden Salze anderer Basen der Terpenreihe hervorgehoben zu werden. Beim trockenen Erhitzen sublimirt das Salz, nachdem es bei sehr hoher Temperatur erst geschmolzen ist, ohne eine mehr als spurenweise Zersetzung zu zeigen. Dieselbe Beständigkeit ist den trockenen Chlorhydraten des Bornylamins[1]) und Fenchylamins, $C_{10}H_{17}NH_2 . HCl$, bei hoher Temperatur eigen. Dagegen zerlegen sich die trockenen Chlorhydrate von Bihydrocarvylamin, $C_{10}H_{17}NH_2 . HCl$ und von Pinylamin, $C_{10}H_{15}NH_2 . HCl$, beim Schmelzen sehr leicht unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von Kohlenwasserstoffen. Nun sind Menthylamin, Bornylamin, Fenchylamin gesättigte Basen, Hydrocarvylamin und Pinylamin sind ungesättigt. Es scheint also hier eine leicht durchsichtige Gesetzmässigkeit zu walten: nur die partiell hydrirten Basen mit ringförmiger Bindung neigen zur intramolecularen Ammoniakabspaltung, die Verbindungen werden aber beständig, sobald keine Aethylenbindung mehr innerhalb der ringförmig verknüpften Kohlenstoffatome sich vorfindet.

Man könnte erwarten, dass sich Bihydrocarvylamin leicht höher hydriren und vielleicht in Menthylamin würde überführen lassen. Dahin zielende Versuche haben ergeben, dass eine Hydrirung der ungesättigten Base keinenfalls leicht erfolgt; ob sie überhaupt möglich ist, bleibt festzustellen.

Wie Hr. Prof. Marmé die Güte hatte zu ermitteln, kommt dem Menthylamin die Eigenschaft, Mydriasis hervorzurufen, nicht zu.

Ausführlichere Mittheilungen über Menthylamin und andere Basen der Terpenreihe werden demnächst anderen Orts gemacht werden.

---

[1]) Lösungen der Salze verhalten sich anders. Vergl. diese Berichte XX, 104.

638. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige ungesättigte Verbindungen der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 14. December.)

Vor einiger Zeit habe ich über einige Versuche berichtet[1]), die ich mit dem bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Citraconsäure entstehenden Eulyt angestellt habe, aus welchen die Aehnlichkeit dieses Körpers mit den Wallach'schen Nitrositen[2]) als wahrscheinlich hervorgeht. Aus diesem Grunde habe ich verschiedene ungesättigte Verbindungen auf ihr Verhalten gegen Salpetersäure und salpetrige Säure geprüft und bin dabei zu einigen interessanten Resultaten gelangt, die ich zum Theile schon jetzt in Kürze mittheilen möchte.

Aus den Beobachtungen von Tönnies[3]) und Wallach[4]) geht hervor, dass viele Verbindungen, welche die ungesättigte Kohlenstoffkette:

$$-C=C-$$

enthalten, sich direct mit salpetriger Säure zu krystallinischen Verbindungen vereinigen können. So hat Tönnies die Bildung solcher Verbindungen beim Anethol, Styrol, Phenylbutylen, Tolylbutylen, Furfurbutylen und Wallach beim Terpinen nachgewiesen. Ich habe nun gefunden, dass Apiol, Safrol, Eugenol, Methyleugenol, alle Körper, welche nachweislich die Allylgruppe:

$$-CH_2-CH=CH_2$$

enthalten, sich mit salpetriger Säure nicht vereinigen, dass es hingegen leicht gelingt, aus den entsprechenden Isomeren, welchen die Propenylgruppe:

$$-CH=CH-CH_3$$

eigen ist, d. h. aus Isosafrol, Isapiol, Isoeugenol, Isomethyleugenol, krystallinische Verbindungen zu erhalten. Zu diesen letzteren ist auch das natürlich vorkommende Anethol zu rechnen, da es ebenfalls die Propenylgruppe enthält.

Wie beim Anethol entstehen aus allen erwähnten Substanzen gleichzeitig zwei Verbindungen, die echten Nitrosite und eine andere Reihe von Körpern, welche sich von den Ersteren durch den Minder-

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 1303; Gazzetta Chimica **21**, II, 32.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **241**, 288; **248**, 161; **262**, 324.

[3]) Diese Berichte XI, 1511; XIII, 1845; XVII, 850; XX, 2982.

[4]) Ann. Chem. Pharm. **241**, 315.

gehalt einer Molekel Wasser unterscheiden. Ich habe vor der Hand namentlich die Bildung dieser letzteren, die in grösserer Menge entstehen, durch die Analyse festgestellt und werde später in einer ausführlicheren Abhandlung das hier Fehlende nachtragen.

Die Reaction, welche sich unter Wärmeentwicklung vollzieht, habe ich durch Behandlung des zu untersuchenden Körpers in essigsaurer Lösung mit gepulvertem Natriumnitrit oder seiner wässrigen Lösung herbeigeführt. Die Ausscheidung der krystallinischen Additionsproducte beginnt fast augenblicklich und ist in kurzer Zeit beendigt. Beim Safrol, Apiol, Eugenol und Methyleugenol findet bei dieser Behandlung keine Erwärmung statt und konnte ich beim Apiol die angewandte Substanz aus der Lösung vollständig wieder erhalten.

Aus dem Isosafrol:

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3 . CH : CH . CH_3 ,$$

habe ich beide Verbindungen rein dargestellt. Das echte Nitrosit:

$$C_{10}H_{10}N_2O_5$$

bildet weisse, bei 132° schmelzende Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_5$
N	11.88	11.76 pCt.

Die zweite Verbindung krystallisirt in gelben Nadeln, schmilzt bei 124° und ist durch den Mindergehalt einer Molekel Wasser von der ersteren unterschieden.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N_2O_4$
C	54.49	54.54 pCt.
H	3.88	3.63 »
N	12.73	12.72 »

In ähnlicher Weise entstehen aus Isapiol:

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H<^{CH = CH . CH_3}_{(OCH_3)_2} ,$$

zwei verschiedene Substanzen, von welchen ich bis jetzt nur die eine, welche in gelben, bei 170° schmelzenden Nadeln krystallisirt, analysirt habe. Die Zahlen führen zur Formel:

$$C_{12}H_{12}N_2O_6.$$

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_6$
N	10.08	10.00 pCt.

Auch das Isoeugenol reagirt mit salpetriger Säure, die dabei entstehenden Verbindungen lassen sich aber nicht leicht reinigen, und habe ich daher das Methylisoeugenol:

$$(CH_3O)_2C_6H_3 . CH = CH . CH_3$$

näher untersucht. Man erhält daraus unschwer die gelbe, bei 117° schmelzende Verbindung, welche nach der Formel:

$$C_{11}H_{12}N_2O_4$$

zusammengesetzt ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_4$
N	11.93	11.86 pCt.

Das Asaron, welches die ähnliche Constitution:

$$(CH_3O)_3C_6H_2 . CH = CH . CH_3$$

besitzt, vereinigt sich ebenfalls mit salpetriger Säure zu krystallinischen Körpern, die ich vor der Hand aus Substanzmangel noch nicht näher studirt habe.

Obwohl ich aus den mitgetheilten Thatsachen noch keine bestimmten Schlussfolgerungen ziehen möchte, so scheint es mir doch zweifellos, dass das Verhalten der ungesättigten Verbindungen zur salpetrigen Säure zur Feststellung ihrer Constitution in manchen Fällen verwerthbar werden kann. In diesem Sinne werde ich diese Untersuchung fortsetzen und auf alle dabei in Betracht kommenden Körper auszudehnen versuchen.

Wichtige Resultate sind namentlich beim Studium des Verhaltens der hydrirten phenocyklischen Verbindungen[1]) und namentlich der hochcondensirten aromatischen Kohlenwasserstoffe zu gewärtigen.

Bologna, den 12. December 1891.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

---

[1]) Ciamician, diese Berichte XXIV, 2122.

639. N. Zelinsky: Ueber die stereoisomeren Dimethyladipinsäuren und Dimethylpimelinsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Odessa.]

(Eingegangen am 16. Dezember.)

Bei der Untersuchung verschiedener Isomeriefälle in der Reihe der Kohlenstoffverbindungen, die durch die gegenwärtigen Structurformeln nicht ausgedrückt werden können, lenkte ich meine Aufmerksamkeit auch auf die symmetrische Dimethyladipinsäure. Ihre Structurformel ist ja die folgende:

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-COOH \\ \qquad\;\;\; | \\ \qquad\;\; CH_2 \\ \qquad\;\;\; | \\ \qquad\;\; CH_2 \\ \qquad\;\;\; | \\ CH_3-CH-COOH \end{array}$$

Die nahe Verwandtschaft der symmetrischen Dimethyladipinsäure — einerseits mit der Dimethylbernsteinsäure, andererseits — mit der Dimethylglutarsäure, liess mich die Voraussetzung machen, dass auch die Dimethyladipinsäure in zwei stereoisomeren Modificationen existiren muss. Die Dimethyladipinsäure kann ihrer Structur nach als eine Dimethylbernsteinsäure, deren asymmetrische Kohlenstoffatome nicht unmittelbar mit einander verbunden, sondern durch zwei Methylengruppen getrennt sind, betrachtet werden. Es war für mich von Interesse die Aenderungen der Stereoisomerieerscheinungen zu beobachten, die die allmähliche Entfernung der Carboxyle von einander bewirken kann. Natürlich war es zu erwarten, dass gemäss der Entfernung der Carboxyle das Anhydrisirungsvermögen und ihre gegenseitige Aufeinanderwirkung immer abnehmen müssen, denn es unterliegt keinem Zweifel, dass je näher die Carboxylgruppen zu einander gelagert sind [1]), um so leichter die intramoleculare Reaction der Wasserabspaltung und Anhydridbildung stattfindet.

Vorausgesetzt, dass auf die Stereoisomerieerscheinungen in der Reihe der zweibasischen Säuren ausser der Anwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome auch die grössere oder geringere Entfernung der Carboxylgruppen von einander Einfluss haben kann, wollte ich untersuchen, inwiefern diese Voraussetzung richtig war. In diesem Sinne wurden auch die noch unbekannten Dimethyladipin- und Dimethylpimelinsäuren untersucht.

---

[1]) Ueberzeugend ist in dieser Hinsicht eine vergleichende Zusammenstellung der Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutar- und Adipinsäure ihrem immer abnehmenden Anhydrisirungsvermögen nach.

Die Dimethyladipinsäuren.

Zur Synthese dieser Säuren diente als Ausgangsproduct der α-Cyanpropionsäureester, auf dessen Natriumderivat ich Aethylenbromid nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ CN- & C & -Na + Br-CH_2-CH_2-Br + Na- & C & -CN \\ & | & & | & \\ & CO_2C_2H_5 & & CO_2C_2H_5 & \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ CN- & C & -CH_2-CH_2- & C & -CN + 2NaBr \\ & | & & | & \\ & CO_2C_2H_5 & & CO_2C_2H_5 & \end{matrix}$$

reagiren liess.

Die Einwirkung fand unter denselben Bedingungen statt, die für die Darstellung der symmetrischen Dimethylglutarsäuren [1]) beschrieben wurden. Nach Isolirung des Reactionsproductes wurde das letztere behufs sorgfältiger Reinigung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und auf diese Weise der Ueberschuss an α-Cyanpropionsäureester und Aethylenbromid entfernt. Die zurückbleibende ölige Substanz — der Dimethyldicyanadipinsäureester — wurde unter gewöhnlichem Druck destillirt, wobei die Hauptmenge ohne merkbare Zersetzung bei 300°—310° C. überging. Ohne das Product wiederholt zu destilliren wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

0.1088 g Substanz gaben bei 21.5° C. und 759 mm Druck 9 ccm feuchten Stickstoff.

	Versuch	Theorie für $C_{14}N_2H_{20}O_4$
N	9.4	10 pCt.

Der etwas zu geringe Stickstoffgehalt im Producte ist auf eine unerhebliche Zersetzung des Dimethyldicyanadipinsäureester bei der Destillation zurückzuführen. In diesem Zustande wurde der Körper mit Schwefelsäure verseift.

Folgende Bedingungen haben sich für die Verseifung des Dimethyldicyanadipinsäureesters bewährt: concentrirte Schwefelsäure wurde in kleinen Mengen zum Ester so lange zugegeben bis der letztere sich vollständig gelöst hatte, wobei circa ein Volum Schwefelsäure auf ein Volum Ester verbraucht wurde, alsdann wurde so viel Wasser zugegeben, dass die anfänglich klare Lösung sich zu trüben begann. Nach 2—3 stündigem Kochen war die Verseifung und somit die Abspaltung der Kohlensäure zu Ende. Unter diesen Verhältnissen geht die Verseifung überhaupt sehr energisch und rasch vor sich.

[1]) Diese Berichte XXII, 2823.

Am anderen Tage schieden sich im Kolben ziemlich viel Krystalle in Form einer dicken Rinde aus. Nach Wasser- und Thierkohlezugabe wurde das Einwirkungsproduct gekocht, filtrirt und der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt und zwischen Filtrirpapier getrocknet; sie wogen ca. 7 g und schmolzen bei 125⁰—130⁰ C.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei nach dem Erkalten die zweite Krystallisation ca. 2 g begann, die ebenso isolirt wurde; die Mutterlauge wurde tüchtig mit Aether geschüttelt. Nach Entfernung des letzteren verblieb eine organische Säure in Form einer öligen Substanz, die sehr bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte; nach Abpressen zwischen Papier blieb ca. 3 g Säure zurück, deren Schmelzpunkt zwischen 80⁰ und 100⁰ lag.

Auf diese Weise erhielt ich aus 50 g α-Cyanpropionsäureester, 9.2 g Natrium und 37.6 g Aethylenbromid, die gemäss der oben angeführten Gleichung angewandt wurden, 23 g Dimethyldicyanadipinsäureester, die nach Erhitzung mit Schwefelsäure ca. 12 g krystallinischer Säure gaben, die hauptsächlich aus zwei Fractionen bestand: I. 125⁰—130⁰ C. und II. 80⁰—100⁰ C. Der erste Theil gab bei weiterer fractionirter Krystallisation aus heissem Wasser hauptsächlich eine Säure vom Schmelzpunkte 140⁰—141⁰ C. Der zweite Theil bestand nach der fractionirten Krystallisation hauptsächlich aus einer Säure vom Schmelzpunkte 74⁰—76⁰ C. Ausser diesen zwei Hauptfractionen wurde eine verhältnissmässig kleine Menge eines Zwischenproductes mit dem Schmelzpunkte 105—107⁰ C. erhalten.

Die Analyse aller dieser Fractionen zeigte, dass sie sämmtlich die Zusammensetzung der Dimethyladipinsäure besitzen:

I. 0.1332 g Säure vom Schmelzpunkt 140—141⁰ verbrannten zu 0.2772 g Kohlensäure und 0.0971 Wasser.

II. 0.1481 g Säure vom Schmelzpunkt 140—141⁰ gaben 0.301 g Kohlensäure und 0.1118 g Wasser.

III. 0.1142 g Säure vom Schmelzpunkt 140—141⁰ gaben 0.2300 g Kohlensäure und 0.0844 g Wasser.

IV. 0.1692 g Säure vom Schmelzpunkt 74—76⁰ gaben 0.343 g Kohlensäure.

V. 0.1378 g Säure vom Schmelzpunkt 74—76⁰ gaben 0.2776 g Kohlensäure und 0.1024 g Wasser.

VI. 0.1424 g Säure (Zwischenproduct vom Schmelzpunkt 105—107⁰) gaben 0.2903 g Kohlensäure und 0.1046 g Wasser.

	Versuch						Theorie
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	für $C_8H_{14}O_4$
C	55.48	55.42	54.93	55.28	54.93	55.59	55.17 pCt.
H	8.09	8.38	8.21	—	8.25	8.16	8.05 »

Zur näheren Charakterisirung der dargestellten Säuren (74—76° und 140—141°) wurden ihre Silbersalze durch doppelte Zersetzung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat dargestellt. Das Silbersalz der schwerlöslichen und höher schmelzenden Säure wird in Form eines krystallinischen Niederschlages, der gegen Licht wenig beständig ist, gefällt. Dieses Salz wurde in vacuo über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

I. 0.2334 g Salz gaben beim Glühen 0.1292 g Silber.

II. 0.2550 g Salz gaben bei der Verbrennung 0.233 g Kohlensäure, 0.0724 g Wasser und 0.1408 g Silber.

	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $C_8H_{12}O_4Ag_2$
C	—	24.92	24.74 pCt.
H	—	3.15	3.09 »
Ag	55.35	55.21	55.67 »

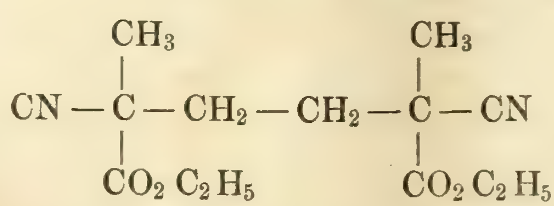
Das Silbersalz der Säure vom Schmelzpunkt 74—76° wird auch in Form eines krystallinischen Niederschlages gefällt und unterscheidet sich vom Silbersalze der schwerlöslichen Säure dadurch, dass es viel voluminöser, als das letztere, ist.

Die Analyse dieses Salzes gab folgendes Resultat:

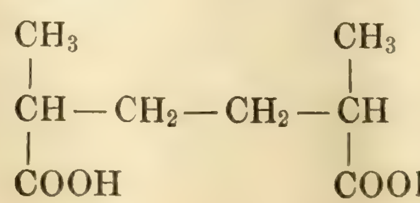
0.1896 g Salz verbrannten zu 0.1735 g Kohlensäure, 0.0556 g Wasser und 0.1046 g Silber.

	Versuch	Theorie für $C_8H_{12}O_4Ag_2$
C	24.95	24.74 pCt.
H	3.25	3.09 »
Ag	55.17	55.67 »

Auf Grund der Reaction zwischen Aethylenbromid und Natriumcyanpropionsäureester konnte man erwarten, dass das Reactionsproduct — der symmetrische Dimethyldicyanadipinsäureester — die Structur:



haben wird und in Folge dessen bei Verseifung und Kohlensäureabspaltung die symmetrische Dimethyladipinsäure von der Structur:



bilden wird.

Eine derartige Structur ist der symmetrischen Dimethyladipinsäure auf Grund ihrer Synthese aus Aethylenbromid und Natriumcyanpropionsäureester zuzuschreiben. Andererseits bewirkt auch hier, ebenso wie bei den disubstituirten Bernstein- und Glutarsäuren, die Anwesenheit im Moleküle zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome — die Stereoisomerieerscheinungen.

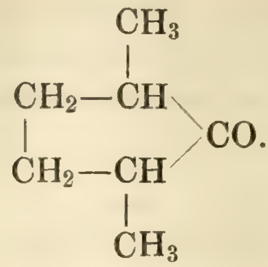
Es gelang also auch, die symmetrischen Dimethyladipinsäuren in zwei Modificationen, deren eine den Schmelzpunkt 140—141° C., die andere 74—76° besitzt, zu erhalten. Beide Modificationen unterscheiden sich, trotz der Identität der Structur und Aehnlichkeit einiger physikalischer Eigenschaften, doch ziemlich viel von einander. Bei der Untersuchung dieser Säuren habe ich vor Allem diejenigen Eigenschaften untersucht, die für beide gleich charakteristisch sind. Abgesehen von dem scharfen Unterschiede ihrer Schmelzpunkte unterscheiden sich die stereoisomeren Dimethyladipinsäuren, wie es auch zu erwarten war, durch ihre Löslichkeit in Wasser und anderen Lösungsmitteln. Die Bestimmungen der Löslichkeit in Wasser ergaben Folgendes: in 100 Theilen Wasser lösen sich bei 22° C. von der hochschmelzenden (140—141°) Dimethyladipinsäure 0.5664 g, von der anderen Modification (Schmp. 74—76°) löste sich bei 15° C. in demselben Quantum Wasser 6.7 g.

Die krystallographischen Constanten dieser Säuren sind auch verschieden. Die Säure 140—141° gehört dem monoklinen System an und ist aus einem Prisma (∞P), einer Pyramide (— P) und einem Orthopinakoïd (∞P∞) combinirt. Die Säure 74—76° gehört dem rhombischen System an und ihre Formen sind: ein Basopinakoïd (0 P) und eine Pyramide (P).

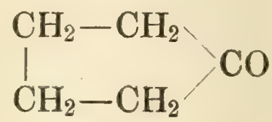
Was diejenigen physikalischen Eigenschaften betrifft, die für beide stereoïsomeren Säuren dieselben sind, so sind es der Siedepunkt und das elektrische Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen dieser Säuren.

Die symmetrische Dimethyladipinsäure (140—141°) destillirt ohne Zersetzung bei 320—322° C. Der Schmelzpunkt des Destillates bleibt ganz unverändert, obwohl das Destillat einen angenehmen, erfrischenden Geruch annimmt, der sehr dem Geruche des Mentols ähnelt und besonders dann zu spüren ist, wenn man einen Theil des Destillates in Wasser löst und erwärmt. Bei derselben Temperatur 320—322° C. siedet auch die andere bei 74—76° C. schmelzende stereoisomere Dimethyladipinsäure. Bei wiederholter Destillation der beiden Dimethyladipinsäuren wird die Bildung kleiner Mengen einer öligen Substanz mit dem oben erwähnten Geruche bemerkbar.

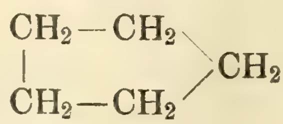
Höchst wahrscheinlich ist diese ölige Substanz nichts anderes als das Dimethylpentamethylenketon von der Structur:



Wislicenus[1]) bewies ja neuerdings, dass bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Adipinsäure sehr leicht das Ketopenten,



sich bildet, mittelst dessen Reduction durch den entsprechenden Alkohol zum Penten oder Pentamethylen



vom Siedepunkte 30° C. übergeben kann.

Gustavson und Demjanoff[2]) geben für das Pentamethylen das durch Einwirkung von Zinkstaub auf Pentamethylenbromid erhalten wurde, einen Siedepunkt von 35° C. an.

In Anbetracht dessen, dass die von mir untersuchten Säuren die echten substituirten Adipinsäuren sind, war natürlich zu erwarten, dass sie bei der Destillation ihrer Calciumsalze mit grosser Leichtigkeit Pentamethylenderivate bilden würden. Wegen des grossen Interesses, das das Studium der Kohlenwasserstoffe mit einer geschlossenen Kette von fünf Kohlenstoffatomen darbietet, gedenke ich in nächster Zukunft das Verhalten des Calciumsalzes der Dimethyladipinsäure gegen hohe Temperatur näher zu untersuchen.

Ihrem elektrischen Leitungsvermögen, wie auch ihrem schon angegebenen Siedepunkte nach ist zwischen den stereoisomeren Dimethyladipinsäuren kein Unterschied:

Die Dimethyladipinsäure 140—141° —K = 0.0042 }
» » 74— 76° —K = 0.0042 } $\mu_\infty = 351$.

[1]) Wislicenus: Ueber Affinitätswirkungen zwischen den Orten 1 und 5 in gesättigten Kohlenstoffverbindungen. Tageblatt der 62. Versammlung der Deutschen Naturforscher und Aerzte in Heidelberg. 1889.

[2]) Journal der russischen physik.-chem. Gesellschaft XXI, 344.

Um mich zu vergewissern, dass beide stereoisomeren Dimethyladipinsäuren dasselbe Moleculargewicht besitzen, habe ich zwei Bestimmungen nach der Methode von Raoult ausgeführt:

1. Gewicht der Säure (74—76°) . . . . 0.2168 g
Gewicht des Lösungsmittels (Essigsäure) . . . 26.05 »
Procent-Gehalt der Substanz in 100 Theilen der Esssigsäure . . . . 0.832 »
Die Erniedrigung des Gefrierpunktes . . . . . 0.19° C.

	Versuch	Theorie für $C_8H_{14}O_4$
M	171	174

2. Gewicht der Säure (140—141° C.) . . . . . . 0.252 g
Gewicht der Essigsäure . . . . 25.556 »
Procent-Gehalt der Substanz in 100 Th. Essigsäure 0.986 »
Erniederung des Gefrierpunktes . . . . 0.23° C.

	Versuch	Theorie
M	167	174

Die schwer lösliche und höher schmelzende symmetrische Dimethyladipinsäure ist ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel (in Chloroform schwer, in Aether ebenso und sehr schwer in kaltem Wasser löslich) und besonders der Identität der Schmelzpunkte nach der Korksäure sehr ähnlich. Beim Beginne der Untersuchung war ich von der Identität der symmetrischen Dimethyladipinsäure mit der Korksäure beinahe überzeugt. Aber wie mein Versuch, die Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens, das, wie oben erwähnt, für K = 0.0042 gefunden war, während bei der Korksäure nach Ostwald's Bestimmungen K = 0.00258[1]) ist, so auch die sehr gelungene Synthese der letzteren durch Elektrolyse des sauren Glutarsäureesters von Brown und Walker[2]) bewiesen unzweifelhaft, wie es auch früher vorausgesetzt wurde, dass die Korksäure eine normale Structur besitzt. Wir haben in diesem Falle mit einem ziemlich seltenen Beispiele zu thun, wobei zwei structurisomere Säuren (die Dimethyladipin- und Korksäure) denselben Schmelzpunkt (140—141°) besitzen, und fast identisch sich gegen Lösungsmittel verhalten.

Was die stereoisomere Dimethyladipinsäure vom Schmelzpunkt 74—76° betrifft, so ist sie in Wasser, Alkohol, Aether, wie auch in Chloroform leicht löslich.

Die stereoisomeren Dimethyladipinsäuren besitzen eine höchst charakteristische Eigenschaft, die zwischen ihnen und den stereoiso-

---

1) Ostwald: Ueber die Affinitätsgrössen organischer Säuren. Leipzig 1889, 177.

2) Ann. Chem. Pharm. 261, 119.

meren disubstituirten Bernsteinsäuren eine vollständige Analogie anzustellen gestattet, nämlich die leicht lösliche und niedrig schmelzende Dimethyladipinsäure (74—76°) geht beim Erhitzen mit Wasser und Salzsäure bei 200° in zugeschmolzenen Röhren in die schwerlösliche und hochschmelzende Dimethyladipinsäure über. Trotzdem also, dass diesen Säuren das Anhydrisirungsvermögen bei höheren Temperaturen vollständig abgeht, sind sie in ihrem gegenseitigen Verhalten den stereoisomeren Bernsteinsäuren, bei denen bekanntlich das Anhydrisirungsvermögen scharf ausgesprochen ist, vollkommen ähnlich.

Die Dimethylpimelinsäure.

Diese Säure wurde, wie die soeben beschriebene, aus α-Cyanpropionsäureester als Ausgangsproduct synthetisch dargestellt.

Auf das Natriumderivat dieses Esters liess ich in der oben beschriebenen Weise Trimethylenbromid einwirken. Die Reaction verläuft ganz normal nach der folgenden Gleichung:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CN-CNa \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + Br-CH_2-CH_2-CH_2-Br + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ NaC-CN \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$$

$$= 2\,NaBr + CN-\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array}-CH_2-CH_2-CH_2-\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array}-CN\ .$$

Das bei Endreaction erhaltene Product ist ein schweres Oel, das mit Wasserdämpfen nicht destillirt, und unter 40—50 mm Druck bei 220—240° C. siedet. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat (behufs Vermeidung eines Substanzverlustes wurde das Product nur einmal destillirt):

0.2069 g Substanz gaben bei 757 mm Druck und 21.2° C. 18.7 ccm feuchten Stickstoffs.

	Versuch	Theorie für $C_{15}N_2H_{22}O_4$
N	10.14	9.52 pCt.

Die Verseifung dieses Dimethyldicyanpimelinsäureesters wurde durch eine concentrirte Lösung von Aetzkali bei Erwärmung bewirkt. Nach Beendigung der Verseifung neutralisirte ich die Lösung bis zur schwach alkalischen Reaction und schüttelte mit Aether aus, um die möglicherweise entstandenen neutralen Producte zu entfernen. Alsdann wurde das Salz durch überschüssige Salzsäure zersetzt und die organische Säure mit Aether extrahirt. Nach Entfernung des letzteren

blieb eine flüssige Säure zurück, die behufs ihrer Zersetzung bis zu einer zweibasischen Säure eine Zeit lang mit conc. Schwefelsäure erwärmt wurde; nach dem Erkalten schied sich über der Schwefelsäure eine ölartige Säure aus, die erst nach vielmonatlichem Stehen zu Krystallen erstarrte; die Krystalle wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der vollständig gereinigten Krystalle lag bei 71—73° C. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0.1438 g Substanz verbrannten zu 0.3020 g Kohlensäure und 0.1094 g Wasser.

	Versuch	Theorie für $C_9H_{16}O_4$
C	57.27	57.44 pCt.
H	8.45	8.51 » .

Das Filtrat von diesen Krystallen wurde mit Aether geschüttelt; nach Verdampfung des letzteren blieb eine flüssige Säure zurück, die, nachdem sie noch einige Krystalle ausgeschieden hatte, weiter nicht mehr krystallisirte. Diese flüssige Säure wurde isolirt und analysirt, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

0.2204 g Substanz gaben 0.1663 g Wasser und 0.4674 g Kohlensäure.

	Versuch	Theorie für $C_9H_{16}O_4$
C	57.74	57.44 pCt.
H	8.38	8.51 » .

Ob die flüssige Dimethylpimelinsäure wirklich stereoisomer mit der krystallinischen (Schmp. 71—73° C.) ist, kann man mit Bestimmtheit nicht behaupten, denn wegen des mangelhaften Materiales wurde die Untersuchung nicht weiter verfolgt. Es ist aber die Annahme zulässig, dass die flüssige Dimethylpimelinsäure bei Erwärmung mit Mineralsäuren in die krystallinische übergehen kann. Von Säuren, denen die empirische Formel $C_9H_{16}O_4$ gehört, sind nur zwei bekannt: die normale Azelaïnsäure[1]) $COOH(CH_2)_7COOH$ mit dem Schmp. 117—118° C. und die Lepargilsäure[2]), auch Azelaïnsäure genannt, die bei 106° C. schmilzt. Also ist die symmetrische Dimethylpimelinsäure weder mit der einen, noch mit der anderen dieser zwei Säuren identisch.

Odessa, Organisches Universitäts-Laboratorium.

[1]) Tonnies, diese Berichte XII, 1202.

[2]) Arppe, Ann. Chem. Pharm. 124, 86.

640. N. Zelinsky: Ueber die Stereoisomerie der Dimethyldioxyglutarsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Odessa.]

(Eingegangen am 16. December.)

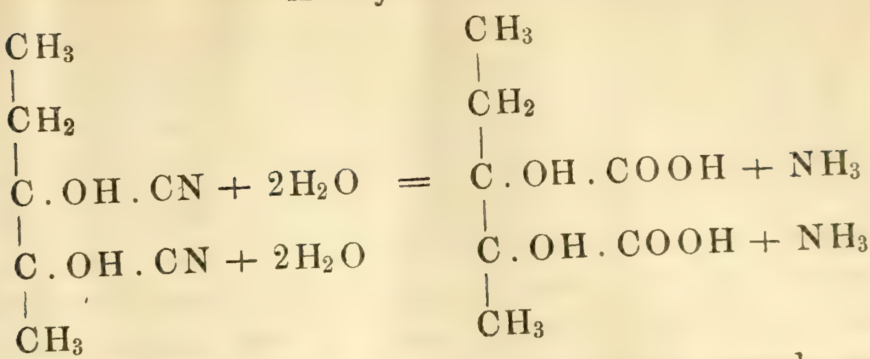
Die Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome ist, wie es von vielen Fachgenossen und von mir für eine ganze Reihe verschieden zusammengesetzter Verbindungen bewiesen wurde, die nöthige Bedingung zur Existenz von zwei optisch-inactiven stereoïsomeren Körpern. Man darf den Einfluss asymmetrischer Kohlenstoffatome auf die Stereoisomerieerscheinungen als bewiesen annehmen. Es bleibt nur noch die Frage offen, weshalb die künstlich dargestellten stereoisomeren Verbindungen optisch ausschliesslich inactiv sind und warum bei Anwesenheit zweier asymmetrischen Kohlenstoffatome in einem Moleküle immer nur zwei, statt der von der Le Bell-Vant' Hoff'schen Theorie verlangten vier Isomeren, erhalten werden. Ausser der Anwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome können noch Einflüsse anderer Art statthaben, die das Auftreten activer stereoisomerer Verbindungen, so zu sagen, zu fördern oder zurückzuhalten im Stande sind. Der Umstand, dass die Traubensäure, wie es Pasteur[1]) in seiner genialen Arbeit schon im Jahre 1850 bewiesen hatte, in zwei optisch-active Formen zerlegt werden kann, veranlasst den Gedanken, dass, abgesehen von der Asymmetrie der Kohlenstoffatome, die Anwesenheit von Hydroxylgruppen auf das Auftreten activer Stereoisomeren Einfluss haben könnte. Eine derartige Auffassung führte mich zur Untersuchung der Dioxysäuren der Glutarreihe, d. i. — der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure, als einer Verbindung, die den Bedingungen der Asymmetrie zweier Kohlenstoffatome und der Anwesenheit von Hydroxylgruppen gleichzeitig entspricht.

Zur Synthese der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure wurde folgender Weg gewählt:

$$\begin{array}{lcl}
CH_3 & & CH_3 \\
| & & | \\
CO + HCN & & C.OH.CN \\
| & & | \\
CH_2 & = & CH_2 \\
| & & | \\
CO + HCN & & C.OH.CN \\
| & & | \\
CH_3 & & CH_3
\end{array}$$

[1]) Annales de chimie et de physique 3série, t. 28, 56.

Acetylaceton.



Das für die Reaction angewandte Acetylaceton wurde nach dem vorzüglichen Verfahren von Claisen und Zedel[1]) dargestellt.

Nitril der Dimethyldioxyglutarsäure.

26 g Cyankalium, aus Blausäure dargestellt (man kann übrigens auch gewöhnliches Cyankalium von 96—98 pCt. anwenden), lösten wir in einer kleinen Menge Wasser und gaben zu dieser Lösung 20 g frisch destillirten Acetylacetan zu. Beim Umrühren ist merkbare Erwärmung und Ausscheidung eines krystallinischen Körpers

$$(CH_3—CO—CH—K—CO—CH_3 ?)$$

wahrzunehmen. Bei Wasserzugabe und Abkühlung der Mischung gelingt es, die anfänglich ausgeschiedenen Krystalle zu lösen. Es werden dann tropfenweise bei sorgfälltiger Kühlung 40 g Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 zugegeben. Die Ingredienzen sind nach der Gleichung:

$$C_5H_8O_2 + 2KCN + 2HCl = 2KCl + C_5H_8(OH)_2(CN)_2$$

berechnet. Bei allmählicher Zugabe von Salzsäure beginnt das Nitril in Form schneeweisser Körnchen sich auszuscheiden. Nach Beendigung der Reaction wird noch Wasser bis zur vollständigen Lösung des Chlorkaliums zugegeben und das Nitril auf der Saugpumpe abfiltrirt, wobei mit Wasser gewaschen wird, in dem es so gut wie unlöslich ist. Das Nitril ist in Aether schwer löslich, leichter in heissem Alkohol, in dem es bei längerer Erhitzung sich zu zersetzen beginnt. Der Schmelzpunkt des Nitrils liegt bei 134—136° C.; beim Schmelzen wird es bald braun und zersetzt sich. Aus einer Mischung von heissem Alkohol und Benzol umkrystallisirt, gab das Nitril bei der Analyse folgendes Resultat:

0.1291 g Substanz gaben 0.0768 g Wasser und 0.2592 g Kohlenstoff.
0.086 g » » 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 760 mm Druck und 14° C.

	Versuch	Theorie für $C_5H_8(OH)_2(CN)_2$
C	54.55	54.79 pCt.
H	5.49	5.61 »
N	18.18	18.33 »

[1]) Diese Berichte XII, 1011.

Monolacton der Dimethyldioxyglutarsäure.

Aus der Untersuchung des Verseifungsproductes des Nitrils mit Salzsäure ergab sich, dass statt der erwarteten Dioxysäure nur eine einzige Substanz — die der Dioxysäure entsprechende Lactonsäure — erhalten wird. Die Verseifung führten wir in folgender Weise aus: Das Nitril wurde in concentrirter Salzsäure (1.19) gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Lösung erwärmte sich erheblich und nach einer kurzen Zeit begannen Krystalle von Ammoniumchlorid sich auszuscheiden. Zur Erzielung der Endreaction wurde die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Der bis zur Trockne eingedampfte Rückstand wurde mit kochendem Alkohol extrahirt; nach Vertreibung des Alkohols bleibt eine krystallinische Masse zurück, die ausser der Säure eine unerhebliche Menge Chlorammonium enthält. Zum Zwecke der weiteren Reinigung wird die organische Säure mit warmem Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit Thierkohle behandelt. Nach Aetherverdampfung erhält man die Säure in Form von Täfelchen oder Blättchen.

Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man grosse tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkte 189—190° C. Die Krystalle sind in Wasser, wie auch in Alkohol — leicht in kaltem Aether — schwerlöslich. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten.

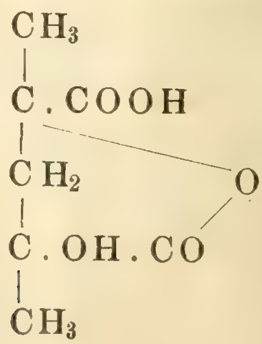
I. 0.1768 g Substanz verbrannten zu 0.3144 g Kohlensäure und 0.0920 g Wasser.

II. 0.1446 g » gaben 0.2554 g Kohlensäure und 0.0758 g Wasser.

	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $C_7H_{10}O_5$
C	48.40	48.17	48.28 pCt.
H	5.78	5.82	5.75 »

Die Lactonsäure stellt gut ausgebildete tafelförmige Krystalle des rhombischen Systems vor; ihre krystallographischen Constanten wurden von Prof. R. Prendel bestimmt und in »Groth's Zeitschrift für Krystallographie« Bd. XVIII, Heft 2 beschrieben.

Es hat sich also herausgestellt, dass die symmetrische Dimethyldioxyglutarsäure nicht beständig ist und anstatt dieser Säure wurde nach Wasserabspaltung eine Lactonsäure folgender Structur erhalten:



Gemäss der Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen in γ-Stellung vermochte die Dimethyldioxyglutarsäure, wie man das auch erwarten durfte, die Elemente des Wassers abzuspalten und somit ein Lactonderivat zu bilden.

Die Ausbeute an Lactonsäure bei Verseifung des Nitrils ist sehr befriedigend. Aus 15 g Nitril werden ca. 12 g reine Lactonsäure erhalten. Durch fractionirte Krystallisation aus Wasser oder Aether konnten wir die Anwesenheit zweier Isomeren in dieser Lactonsäure nicht constatiren; sämmtliche krystallinische Fractionen gaben denselben Schmelzpunkt 189—190° C.

Zum Beweise des Lactoncharakters der Säure haben wir sie mit einer Lösung von Baryumhydrat erhitzt. Nach Entfernung des Ueberschusses an Baryt wurde aus der wässerigen Lösung das krystallinische Baryumsalz ausgeschieden. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde das Salz analysirt.

0.1980 g gaben nach Behandlung mit Schwefelsäure 0.1234 g Baryumsulfat.

	Versuch	Theorie für $C_7H_{10}O_6Ba + 2^1/_2H_2O$
Ba	36.66	36.83 pCt.

Bei der Einwirkung auf die Lactonsäure mit Baryumcarbonat erhielten wir seidenartige Nadeln des Baryumsalzes der Lactonsäure.

Die Baryumbestimmung im Salze gab folgendes Resultat:

I. 0.1978 g Salz gaben 0.0888 g Baryumsulfat oder 0.0522 g Baryum.
II. 0.1526 g » » 0.0682 g » » 0.0401 g »
III. 0.1300 g » » 0.0583 g » » 0.0343 g »

	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Theorie für $(C_7H_9O_5)_2Ba + 2H_2O$
Ba	26.38	26.34	26.37	26.40 pC.

Aus diesen Zahlen ist leicht zu ersehen, dass im ersteren Falle bei der Einwirkung des Baryumhydrates eine Hydratation der Lactonsäure unter Bildung des Baryumsalzes der Dimethyldioxyglutarsäure stattgehabt hat. Versuche, aus diesem Salze die freie Dioxysäure zu gewinnen, waren erfolglos, weil durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Salzsäure oder Schwefelsäure sofort die Bildung der Lactonsäure bewirkt wird. Ebensowenig gelang es die Dioxysäure durch Erwärmung der Lactonsäure mit Aetzkali zu erhalten. Beim längeren Erhitzen (2 Stunden) der Lactonsäure mit Aetzkali wurde aus der mit Schwefelsäure eingesäuerten Flüssigkeit die unveränderte Lactonsäure extrahirt.

Wir halten es nun für bewiesen, dass diejenige Modification der Dimethyldioxyglutarsäure, die bei der Verseifung des Nitrils mit Salzsäure erhalten wird, wegen der scharf ausgesprochenen Neigung zur Anhydridbildung eine unbeständige ist und sehr leicht in die Lactonsäure übergeht. Da diese letztere nicht weniger, als ein inneres Anhydrid ist, müsste die Lactonsäure wegen der in γ-Stellung sich

befindenden Hydroxyls und Carboxyls die Eigenschaft besitzen, unter Umständen das zweite Molekel Wasser abzuspalten und somit ein Lacton, in dem die Lactonfunction sich zweimal befindet, bilden können. Da die Lactonsäure bei gewöhnlichen Verhältnissen als eine ziemlich beständige Verbindung, die keine Neigung zur Wasserabspaltung zeigt, angenommen werden kann, so wurde sie auf ihr Verhalten bei hoher Temperatur geprüft.

Dilacton.

Die Untersuchung des Dilactons und seine Hydratation wurde von mir zusammen mit S. Krapivin ausgeführt.

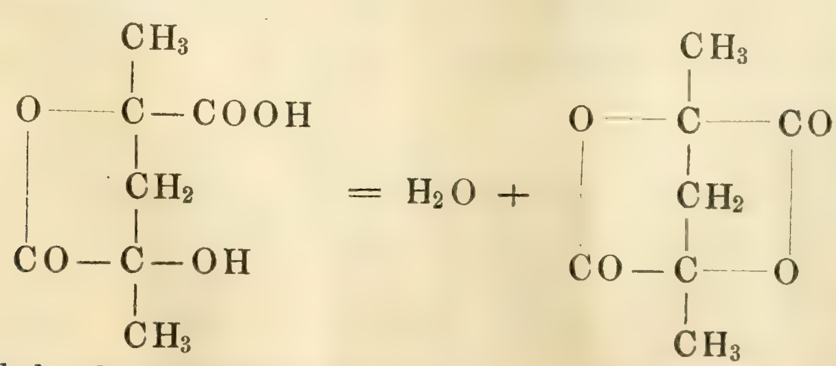
Zur Gewinnung des Dilactons haben wir die Lactonsäure unter gewöhnlichem Druck destillirt. Beim Erhitzen beginnt sie zu schmelzen, dann giebt sie Wasser ab, wobei mit Wasserdämpfen ein Theil der Lactonsäure übergeht. Bei 235°—260° destillirt mit unerheblicher Zersetzung ein beinahe farbloses Oel, das bald zu Krystallen erstarrt. Auf eine Thonplatte übertragen, werden die Krystalle leicht von der sie begleitenden öligen Substanz frei. Die Krystalle wurden nun gesammelt und vielfach mit Wasser, in dem sie fast ganz unlöslich sind, gewaschen; ihr Schmelzpunkt ist 104°—105° C. Die Substanz bietet ganz weisse, kleine Kryställchen dar, die in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem ziemlich schwer löslich sind. Die Lösung reagirt neutral (oder kaum sauer). Die Analyse des aus Aether umkrystallisirten Körpers gab folgendes Resultat:

I. 0.1722 g Substanz verbrannten mit Kupferoxyd in einem offenen Rohre zu 0.0814 g Wasser und 0.3408 g Kohlensäure.

II. 0.1530 g Substanz gaben 0.0718 g Wasser und 0.3014 g Kohlensäure.

	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $C_7H_8O_4$
C	53.97	53.72	53.85 pCt.
H	2.55	5.21	5.13 »

Auf Grund der Analyse blieb kein Zweifel, dass die Lactonsäure bei hoher Temperatur das Wasser abgiebt und ein Dilacton von folgender Structur bildet:



Dimethyloxybutyrolactonsäure Dilacton

Das auf diese Weise erhaltene Dilacton ist also ein Derivat der Dimethyloxybutyrolactonsäure, die ihrerseits das erste innere Anhydrid der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure ist.

Das Dilacton bleibt selbst bei längerem Erhitzen mit Wasser unverändert. Ein Versuch der Hydratation des Dilactons mittelst Lösung in concentrirter Schwefelsäure war misslungen: aus der schwefelsauren Lösung scheidet sich das Dilacton unverändert aus. Ganz anders verhält sich das Dilacton gegen Erhitzung mit Aetzalkali.

Dimethyldioxyglutarsäure (resistente Modification).

Als Verbindung mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen müsste die Dimethyldioxyglutarsäure wenigstens in zwei stereoisomeren Modificationen existiren. Hatte sich eine der letzteren als wenig resistent gezeigt, so war die Möglichkeit der Existenz einer solchen stereoisomeren Modification nicht ausgeschlossen, bei der das gegenseitige Verhältniss zwischen Carboxyl- und Hydroxylgruppe der γ-Stellung ein etwas anderes ist, d. i. diese Gruppen können von einander mehr entfernt sein, weshalb auch die Neigung zur Lactonbildung bei einer solchen Modification abgeschwächt sein würde, und ist somit die Möglichkeit gegeben, eine mehr beständige Modification der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure zu beobachten.

Während die Hydratation der Lactonsäure (des Monolactons der Dimethyldioxyglutarsäure) weder bei Einwirkung von Aetzalkali, noch von Säure statthat, addirt das Dilacton bei Einwirkung der Alkalien sehr leicht zwei Molekeln Wasser und geht dabei in eine beständige Modification der Dimethyldioxyglutarsäure über.

Zur Gewinnung der Dimethyldioxyglutarsäure wurde das vollständig gereinigte Dilacton 2—3 Stunden lang in einer wässerigen Lösung mit überschüssigem Aetzkali erhitzt. Nach der Abkühlung und Verdünnung mit Wasser extrahirten wir mit Aether das möglicherweise unverändert gebliebene Dilacton, dampften die alkalische Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein und extrahirten nach Einsäuern mit Schwefelsäure mit Aether. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und durch ein trocknes Filter gegossen; nach dem Abdestilliren des Aethers erhielten wir weisse Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether, wie auch aus Wasser, einen constanten Schmelzpunkt von 103—104^0 gaben.

Bei der Analyse wurden Zahlen, die sehr gut der Formel der Dimethyldioxyglutarsäure Folge leisten, erhalten.

I. 01254 g Substanz verbrannten mit Kupferoxyd zu 0.0714 g Wasser und 0.2001 g Kohlensäure.

II. 0.1210 g Substanz gaben 0.0698 g Wasser und 0.1932 g Kohlensäure.

	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $C_7H_{12}O_6$
C	43.52	43.55	43.75 pCt.
H	6.33	6.41	6.25 »

Die Krystalle der Dimethyldioxyglutarsäure[1]) sind in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser und Aether ziemlich schwer löslich. Bei der Gewinnung der Dimethyldioxyglutarsäure wird sich folgendes Verfahren gut empfehlen: nach Beendigung der Erhitzung des Dilactons mit Aetzalkali, concentrirt man die Lösung auf dem Wasserbade und entfernt nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das gefällte Kaliumsulfat; das Filtrat wird alsdann auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und die Säure mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach Verdampfung des Alkohols wird die Substanz aus Wasser oder Aether umkrystallisirt. — Die Hydratation des Dilactons geht selbst bei der Einwirkung sehr verdünnter Alkalilösungen vor sich. Eine kurze Erhitzung mit Zehntelnormalkalilauge genügt, um das Dilacton in die Dimethyldioxyglutarsäure überzuführen; dieser Umstand ist sehr charakteristisch in Bezug auf das Monolacton der Dimethyldioxyglutarsäure, welches selbst bei der Einwirkung concentrirter Alkalilösungen kein Wasser addirt.

Nur eine Structurformel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}.OH.COOH \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}.OH.COOH \\ \dot{C}H_3 \end{array}$$

besitzend, erscheint die symmetrische Dimethyldioxyglutarsäure offenbar in zwei isomeren Modificationen, die in den Structurformeln keinen Ausdruck finden. Eine dieser Modificationen ist, wie wir sehen, nicht beständig, die andere — im Gegentheile — beständig; dies deutet aber auf eine wesentlich verschiedene räumliche Lagerung der Carboxyl- und Hydroxylgruppen in den Molekülen beider Dimethyldioxyglutarsäuren. Die gegenseitigen Stellungen der Atome und Gruppen in dem Moleküle der unbeständigen Modification der Dimethyldioxyglutarsäure kann mittelst des tetraëdrischen Schemas folgendermaassen veranschaulicht werden:

[1]) Diese Säure scheint mit der vor einiger Zeit (diese Berichte XXIII, 1615 von Auwers und Jackson aus Dibromdimethylglutarsäure dargestellten Dioxysäure identisch zu sein; für ihre Säure geben Auwers und Jackson den Schmelzpunkt 95—96°.

I.

CH_3
OH—C—COOH
CH_2
OH—C—COOH
CH_3

Unbeständige, inactive Form

geht durch Drehung in

II.

COOH
CH_3—C—OH
CH_2
OH—C—COOH
CH_3

Wasserabgebende, inactive Form

über.

Wenn wir uns die Moleküle dieser beiden Configurationen tetraëdrisch gebaut denken, so ist die grössere Entfernung jedes einzelnen Hydroxyles des einen Tetraëders vom Carboxyle des anderen in dem Moleküle, dem die Formel I zukommt, leicht ersichtlich; und gerade diese ungleiche gegenseitige Entfernung der Gruppen, die bei gewisser Nähe die Wasserabspaltung zu verursachen im Stande sind, bewirkt die Unbeständigkeit derjenigen Configuration der Dimethyldioxyglutarsäure, die durch die Formel II angedeutet ist.

Wie dem auch sein mag, so deuten die von uns experimentell bewiesenen Thatsachen unzweifelhaft auf einen wesentlichen Unterschied in der räumlichen Lagerung derjenigen Gruppen, die an dem Bau der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäuren theilnehmen. Die grössere oder geringere Entfernung der verschiedenen Atome und Gruppen von einander im Moleküle einer chemischen Verbindung spielt offenbar eine sehr wichtige Rolle und ist eine Thatsache, deren grosse Bedeutung nicht zu verkennen ist.

Was die chemischen Eigenschaften der Dimethyldioxyglutarsäure betrifft, so ist ihr Verhalten gegen Titration mit Alkali sehr eigenartig: in der Kälte zeigt sie sich als einbasisch (Lactonsäure), bei Erwärmung als zweibasisch. Das ist aus folgenden Titrationsresultaten ersichtlich.

Auf 0.0747 g Dioxysäure sind beim Titriren mit $\frac{1}{52.23}$ Normallösung von Aetzbaryt in der Kälte (Indicator-Phenolphtaleïn) 20.5 ccm erforderlich; der Theorie nach sollte auf die angewandte Menge Säure 40.65 ccm Baryt verbraucht werden. Nun entsprechen 0.0747 g (die angewandte Menge) Dioxysäure 0.06769 g Lactonsäure, die zur Neutralisation gerade 20.32 ccm Baryt brauchen. Die Dioxysäure verhält sich demgemäss in wässeriger Lösung in der Kälte gegen Alkalien, wie eine Lactonsäure.

0.1067 g Dioxysäure wurden ferner mit $\frac{1}{7.496}$ Normallösung von Aetzkali titrirt und dazu 4.2 ccm des letzteren verbraucht; der Theorie nach sollten für diese Menge Dioxysäure 8.33 ccm Aezkali erforderlich

sein. 0.1067 g Dioxysäure entsprechen 0.0967 g Lactonsäure, die zur Neutralisirung 4.17 ccm Aetzkali von der angegebenen Concentration brauchen.

Beim Titriren in der Hitze aber wurden auf 0.1067 g Dioxysäure 8.4 ccm Aetzkali verbraucht, indem die Theorie 8.33 ccm verlangt.

Beim Vergleiche der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure mit der Trauben- und Dimethyltraubensäure ist eine grosse Analogie in der Structur dieser Verbindungen zu constatiren:

$$
\begin{array}{lll}
CH.OH.COOH & C(CH_3)OH.COOH & C(CH_3).OH.COOH \\
| & | & | \\
 & & CH_2 \\
| & | & | \\
CH.OH.COOH & C(CH_3)OH.COOH & C(CH_3).OH.COOH.
\end{array}
$$

Wir sind demnach geneigt, die Dimethyldioxyglutarsäure als eine Dimethyltraubensäure zu betrachten, deren asymmetrische Kohlenstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden, sondern durch eine Methylengruppe getrennt sind. Die Dimethyltraubensäure wurde neuerdings von Fittig[1]) erhalten und als krystallinischer Körper, der seinem Aussehen nach der Traubensäure ähnlich und wahrscheinlich mit ihr auch isomorph ist, beschrieben. Eine eingehendere Untersuchung der Dimethyltraubensäure finden wir bei Fittig nicht mitgetheilt.

Bei der Untersuchung der Dimethyldioxyglutarsäure lenkten wir vor Allem unsere Aufmerksamkeit auf die Darstellung recht ausgebildeter Krystalle, deren nähere krystallographische Untersuchung möglich wäre. Nach vielfachem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln und unter verschiedenen Bedingungen gelang es, aus verdünnten ätherischen Lösungen bei langsamer Aethereindampfung gut ausgebildete Krystalle, deren einige Spiegelbilder von einander sind, zu gewinnen.

Die Untersuchung dieser Krystalle wurde von Prof. R. Prendel ausgeführt und ist uns Folgendes mitgetheilt worden:

»Die Rauhheit einiger Flächen der Krystalle der Dimethyldioxyglutarsäure, die Sie mir zur Untersuchung übergaben, erlaubte mir, nur annähernde Messungen auszuführen. Ich kann Ihnen einstweilen folgende Data mittheilen: zwischen den von mir ausgelesenen Krystallen sind zweierlei Formen zu unterscheiden, die, trotz dem im Ganzen ähnlichen Habitus, bei allen verschiedensten Drehungen nicht congruiren und deshalb als enantiomorph, wie auch aus den Zeich-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 209.

ungen (Figur 1 und 2) ersichtlich ist, betrachtet werden müssen. Bei analoger Stellung der Krystalle in Bezug auf die Fläche c (resp. c') ist die Fläche d (resp. d') auf einem der Krystalle zum Beobachter geneigt, auf dem anderen nach der entgegengesetzten Richtung. Dieselben Beziehungen sind auch zwischen den anderen Flächen zu beobachten. Die vorausgesetzte Identität der Flächen a, b, c, d, e und a', b', c', d', e' wurde durch goniometrische Messungen festgestellt, wobei folgende Winkel erhalten worden sind, die in Anbetracht der Unvollkommenheit einiger Flächen ziemlich gut mit einander correspondiren:

Fig. 1.

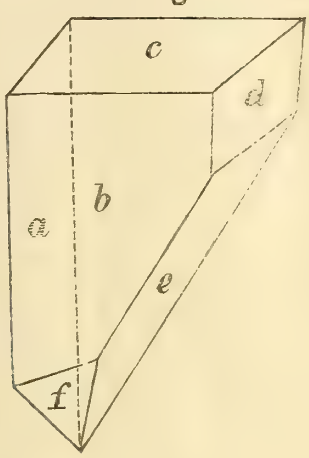
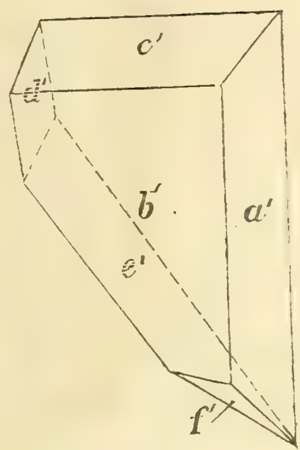


Fig. 2.



$a : b = 87^{0}\ 34'$	$a' : b' = 87^{0}\ 50'$
$c : d = 80^{0}\ 35'$	$c' : d' = 81^{0}\ 32'$
$d : e = 32^{0}\ 11'$	$d' : e' = 32^{0}\ 30'$.

Die übrigen Flächen geben schlechte Reflexe. Ausser den beschriebenen Formen kommen hier auch die auf der Figur 3 abgebildeten vor. Alle diese Formen gehören den optischen Eigenschaften nach zum triklinen System.«

Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man grosse Krystalle mit theilweise matten Flächen, die auf den Figuren 4 und 5 abgebildet

Fig. 3.

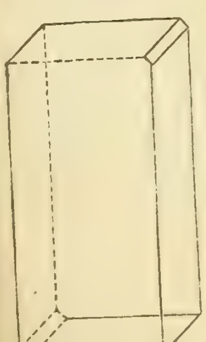


Fig. 4.

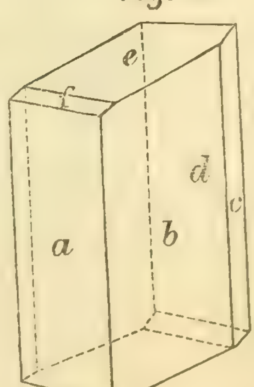
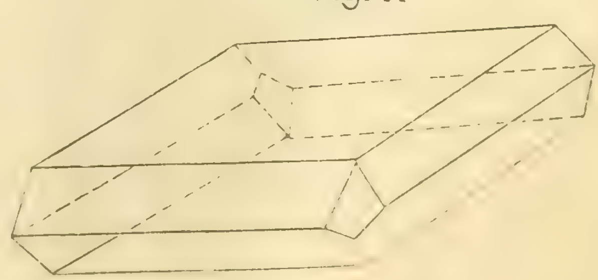


Fig. 5.



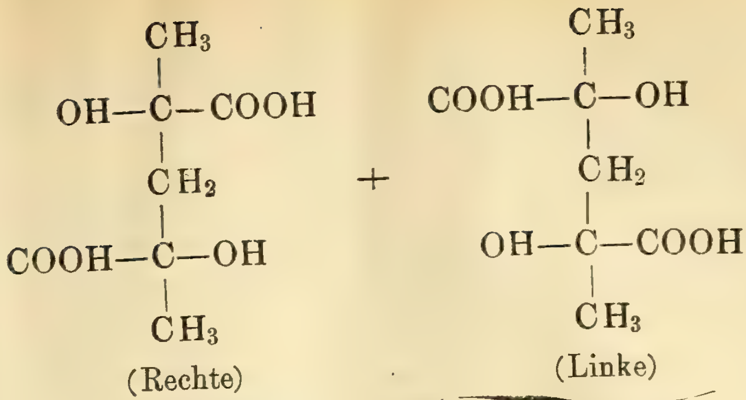
sind und ebenso dem triklinen System angehören. Aus den wässerigen Lösungen gelingt es, keine hemiëdrischen Krystalle zu erhalten; ihrem krystallinischen Bau gemäss (Fig. 4) sind sie den Traubensäurekrystallen ähnlich. Die von uns dargestellte beständige Form der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure muss theoretisch eine moleculare Verbindung zweier Modificationen mit gleicher und entgegengesetzter optischen Activität vertreten. Die Untersuchung der wässerigen Lösung ($1^1/_2$ pCt.) der Krystalle, die auf den Figuren 3 und 4 abgebildet sind, in einem empfindlichen Polarimeter von Laurent zeigte eine vollkommene Abwesenheit des Drehungsvermögens; derartiges Verhalten dieser Krystalle gegen polarisirtes Licht war in demjenigen Sinne ein erwartetes, dass unsere Dimethyldioxyglutarsäure eine Verbindung zweier optisch entgegengesetzter Modificationen ist.

Wir sind jetzt damit beschäftigt, in irgend einer Weise die Säure in optisch-active Formen zu zerlegen und dadurch die vollständige Analogie der Natur und der Eigenschaften der Dimethyldioxyglutarsäure mit der Traubensäure zu beweisen.

Wir haben leider von Krystallen, die auf Figur 1 und 2 abgebildet sind, sehr wenige erhalten; besonders mangelhaft war die Zahl den Krystalle mit gut ausgebildeten hemiëdrischen Flächen, weshalb auch vorläufig die Trennung eines genügenden Quantums »linker« und »rechter« Krystalle mit der Pincette für die Untersuchung ihrer Lösungen im Polarimeter unmöglich war. Vielleicht finden wir noch solche Bedingungen der Krystallisation der Dimethyldioxyglutarsäure, wobei hauptsächlich enantiomorphe Formen erhalten werden könnten (Fig. 1 und 2).

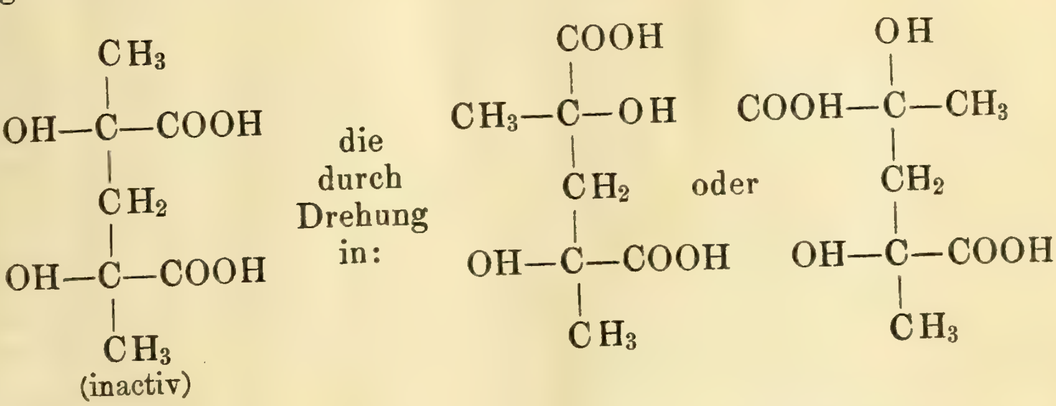
Ueberhaupt ist die Gewinnung enantiomorpher Formen durch blosse Krystallisation einer freien Säure, ohne Zuhülfenahme der Doppelsalze oder der Mikroorganismen, ein Ergebniss von grossem Interesse und wird, so viel uns bekannt ist, in beschriebenem Falle zum ersten Mal beobachtet.

Die bis jetzt gewonnenen experimentellen Ergebnisse lassen uns schliessen, dass die symmetrische Dimethyldioxyglutarsäure in zwei stereoisomeren Modificationen existirt, deren eine die unbeständige ist, mit Leichtigkeit die Elemente des Wassers abspaltet und dabei in eine Lactonsäure übergeht; die andere Modification — die resistente — besteht am wahrscheinlichsten aus zwei optisch-activen Modificationen. Die beständige (resistente) Modification, als die der Traubensäure entsprechende, wird wohl folgende Formel besitzen.



Optisch activ, als Traubensäure verbunden.

Die unbeständige Modification der symmetrischen Dimethyldioxyglutarsäure muss der Mesoweinsäure entsprechen und folgende Zeichnungen sollen dies verdeutlichen:



übergeht: weil in dieser Configuration die grösste Möglichkeit zum Austritt des einen Moleküls Wassers gegeben ist.

Die Lactonsäure, als von einer unbeständigen und inactiven Modification herstammende, erwies sich auch optisch inactiv.

Es bleibt nur noch zu beweisen, dass die enantiomorphen Formen, die der »rechten« und »linken« Dimethyldioxyglutarsäure entsprechen, wirklich optisch activ sind; es würde dann die Existenz der 4 von der Theorie verlangten Stereoisomeren festgestellt sein.

Mit der Untersuchung der Dioxyadipinsäuren und symmetrischen Dimethyldioxyadipinsäuren bin ich jetzt beschäftigt.

Odessa, Organisches Laborat. der Universität.

641. A. Hantzsch: Ueber die Configuration der fetten Ketoxime.

(Eingegangen am 12. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Oxime, welche nur ein einziges Alkoholradical in directer Verbindung mit der Gruppe C:NOH enthalten, existiren nach meinen Untersuchungen bekanntlich, gleichviel ob sie sich von Aldehyden oder Ketonen ableiten, nur in einer einzigen Form, und zwar in den bisher gut studirten Fällen von derjenigen Configuration, in welcher das Oximhydroxyl dem Alkoholradical abgewandt ist:

$$\begin{array}{c} C_nH_{2n+1}-C-R \\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\quad\;\; N-OH. \end{array}$$

Es entstand hierauf naturgemäss die Frage, wie sich asymmetrische Oxime mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen, also die Ketoxime der Fettreihe, hinsichtlich des Auftretens von Stereoisomeren verhalten würden. Da die leicht zugänglichen und leicht reagirenden ersten Glieder dieser Reihe ausnahmslos flüssig sind, so war das Aufsuchen gesonderter Isomerer in Ermangelung einer geeigneten Trennungsmethode von vornherein unmöglich; es konnte nur indirect aus ihren Umwandlungsproducten und speciell aus der Constitution der durch Beckmann's Umlagerung aus ihnen hervorgehenden, substituirten Säureamide auf die Configuration der Ketoxime, beziehentlich auf die Existenz von Stereoisomeren, geschlossen werden.

Hierbei werde zuvor an die von mir aufgefundene Methode zur Configurationsbestimmung der raumisomeren Ketoxime [1]) erinnert: Stereoisomere Ketoxime liefern bei der Beckmann'schen Reaction stets zwei structurisomere substituirte Säureamide [2]). Denkt man sich diese Umlagerung in ihrer ersten Phase der Einfachheit halber als einen Platzwechsel des Hydroxyls mit dem einen der an CNOH gebundenen Radicale [3]), so muss sich nach dem stereochemischen Prin-

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 22.

[2]) In meiner letzten Abhandlung (diese Berichte XXIV, 1193) steht irrthümlich auf der 14. Zeile von unten an gezählt, dass hierbei »verschiedene structuridentische« Amide entstehen, während es selbstverständlich heissen sollte »structurverschiedene«.

[3]) Ich trage an dieser Stelle nach, was ich in meiner ersten Mittheilung zu erwähnen versäumt habe, dass die Herren Hoogewerff und van Dorp bereits vor dem Erscheinen meiner Arbeit über die Configurationsbestimmung stereoisomerer Oxime (diese Berichte XXIV, 22) die Beckmann'sche Umlagerung in diesem Sinne gedeutet haben; der Unterschied besteht indess darin, dass ich die betr. Annahme bisher nur als einfachste und anschaulichste Vorstellung gelten lassen möchte, und noch nicht, wie die genannten Herren, durch dieselbe den wirklichen Reactionsverlauf darstellen will.

ipe, dass nur räumlich benachbarte Gruppen intramolekular reagiren, bei stereoisomeren Ketoximen dasjenige Radical mit dem Hydroxyl verschieben, welches auf derselben Seite der Verbindungsaxe zwischen Kohlen- und Stickstoffatom gelegen ist. Wird schliesslich das substituirte Säureamid in Säure und Amin gespalten, so ist danach dasjenige Radical, welches hierbei in der Aminbase erscheint, vom Kohlenstoff an den Stickstoff gewandert, also im ursprünglichen Oxim dem Hydroxyl benachbart gewesen:

$$1.\quad \begin{matrix} X-C-Y \\ \| \\ HO-N \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HO-C-Y \\ \| \\ X-N \end{matrix} = \begin{matrix} O=C-Y \\ | \\ HXN \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HOCO-Y \\ H_2NX. \end{matrix}$$

$$2.\quad \begin{matrix} X-C-Y \\ \| \\ N-OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} X-C-OH \\ \| \\ N-Y \end{matrix} = \begin{matrix} X-C=O \\ | \\ NHY \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} X-COOH \\ NH_2Y. \end{matrix}$$

An einigen fetten Ketoximen sind derartige Versuche, allerdings nicht in der Absicht, dadurch die Configuration derselben zu bestimmen, bereits von anderer Seite ausgeführt worden; zuerst von V. Meyer und Warrington[1]) und sodann, fast gleichzeitig von Beckmann[2]). Erstere stellten fest, dass Ketoxime mit einem dem Oximkohlenstoffatom benachbarten tertiären Kohlenstoffatom sich schon durch Acetylchlorid leicht in die isomeren substituirten Säureamide umwandeln; letzterer hat Methyl-*n*-Propylketoxim durch die nach ihm benannte Mischung bei 100° gespalten, und hierbei Propylamin erhalten.

Bei der von mir systematisch durchgeführten Umlagerung der asymmetrischen fetten Ketoxime wurde, wie bei denen der aromatischen Reihe, stets Phosphorpentachlorid angewandt. Dasselbe wurde in die absolut ätherische Lösung des Ketoxims bis zum Aufhören der Gasentwickelung eingetragen; die vom Ueberschusse des Chlorids abgegossene Lösung hinterliess, nach dem Behandeln mit kaltem Wasser, wenigstens wenn die niedriger molecularen Oxime vorgelegen hatten, in der Regel keinen merklichen Rückstand.

Die gebildeten substituirten Säureamide waren also in die wässerige Schicht gegangen, theilweise aber auch im Entstehungszustande sogleich weiter zu Säure und Amin zerlegt worden. Da sich die fetten Amide ausserdem im Gegensatz zu den gut krystallisirenden aromatischen Amiden meist nicht leicht isoliren, geschweige denn trennen lassen, so wurde in den meisten Fällen die wässerige Flüssigkeit sogleich auf ihre Spaltungsproducte weiter verarbeitet. Dieselbe wurde zuerst mit überschüssigem Alkali gekocht, das übergehende Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen und die so

[1]) Diese Berichte XX, 500.

[2]) Diese Berichte XX, 2580.

fixirten Aminbasen in Form der Platinsalze untersucht. Hierauf wurde der alkalische Rückstand wieder angesäuert und nochmals destillirt, die übergehenden Fettsäuren durch Silberoxyd von der Salzsäure befreit, und zugleich in Silbersalze verwandelt bezw. analysirt.

Hierbei haben sämmtliche Ketoxime je zwei verschiedene Amine und je zwei verschiedene Fettsäuren geliefert, sich also wie Gemische der beiden möglichen stereoisomeren Formen verhalten — allerdings unter solchen Verhältnissen, dass der Einfluss der Alkoholradicale stets in einem und demselben bestimmten Sinne zu erkennen war — worauf indess erst nach Anführung der einzelnen Beobachtungen eingegangen werden mag.

1. Methyläthylketoxim, $CH_3 . CNOH . C_2H_5$, in ätherischer Lösung mit Phosphorpentachlorid und dann mit Wasser auf die oben beschriebene Weise behandelt, hinterliess in der ätherischen Schicht keinen Rückstand. Die wässerige Schicht wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt; das Destillat mit überschüssigem Platinchlorid versetzt und gebrochen krystallisirt. Hierbei wurde vorwiegend (mindestens zu $^2/_3$) Aethylamin, und untergeordnet (höchstens zu $^1/_3$) Methylamin nachgewiesen: die erste Fraction gehörte nach Schmelzpunkt, Aussehen und Platingehalt der letzteren, die folgenden Krystallisationen fast ausschliesslich der ersteren Base an:

	Berechnet für $(CH_5N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet für $(C_2H_7N)_2H_2PtCl_6$
Pt	40.92	41.33	39.96	39.18	38.92 pCt.

Dem entsprach die Natur der aus der wieder angesäuerten Flüssigkeit durch Uebertreiben mit Wasserdampf abgeschiedenen Fettsäuren. Sie wurden in Silbersalze übergeführt, jedoch bei der geringen Löslichkeitsdifferenz zwischen Acetat und Propionat nicht getrennt, sondern aus der Lösung durch Eindampfen auf ein sehr kleines Volum zusammen abgeschieden. Die Silberbestimmung dieses Gemisches erwies, dass vorwiegend Essigsäure und untergeordnet Propionsäure vorlag.

	Ber. für C_2H_5COOAg	Gefunden	Ber. für $CH_3 . COOAg$
Ag	59.72 pCt.	63.45	64.67 pCt.

Diese Ergebnisse sind also so zu deuten, dass sich Methyläthylketoxim durch Phosphorchlorid und Wasser vorwiegend in Aethylacetamid, $CH_3 . CO-NHC_2H_5$, und untergeordnet in Methylpropionamid, $C_2H_5 CO-NHCH_3$, umlagert, d. i., dass dieses Ketoxim vorwiegend im Sinne der Configuration

$$\begin{array}{c} CH_3-C-C_2H_5 \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

und untergeordnet im Sinne der Configuration

$$\begin{array}{c} CH_3-C-C_2H_5 \\ \| \\ HO-N \end{array}$$

reagirt.

2. Methylnormalpropylketoxim, $CH_3.CNOH.CH_2.CH_2.CH_3$, verhielt sich ganz ähnlich; es ergab als basische Spaltungsproducte der entstandenen Säureamide viel Propylamin und wenig Methylamin; bei der nahezu gleichen Löslichkeit der Platinsalze konnten dieselben durch fractionirte Krystallisation der geringen Menge nicht wohl getrennt werden; der Platingehalt lag aber stets dem des Propylaminsalzes viel näher.

	Berechnet für $(CH_5N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_3H_9N)_2H_2PtCl_6$
Pt	40.92	37.70	37.00	36.88 pCt.

Ebenso ergab die Silberbestimmung der nicht getrennten Fettsäuren, dass, wie zu erwarten, als saure Spaltungsproducte viel Essigsäure und wenig normale Buttersäure entstanden waren:

	Ber. für $CH_3.CH_2.CH_2.COOAg$	Gefunden	Ber. für $CH_3.COOAg$
Ag	55.38	61.21	64.67 pCt.

Auch beim Methyl-*n*-Propylketoxim ist also die Configuration mit Nachbarstellung des höher molecularen Alkoholradicales und des Oximhydroxyles die begünstigte:

$$\begin{array}{l} CH_3-C-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \quad\;\;\, \| \\ \quad\;\;\, N-OH. \end{array}$$

3. Methyl-*n*-Hexylketoxim, $CH_3.CNOH.(CH_2)_5CH_3$, bisher noch nicht dargestellt und als ein von 213—217° bei 713 mm unter geringer Zersetzung destillirendes Oel erhalten, wurde bei dem grösseren Unterschiede im Moleculargewicht der beiden Alkoholradicale etwas eingehender untersucht. Zunächst verhielt sich dieses Oxim insofern abweichend von der bisher besprochenen, als nach der Behandlung mit Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung auch nach Zusatz von Wasser weitaus der grösste Theil des Umlagerungsproductes in der ätherischen Schicht verblieb. Der Rückstand stellte ein sehr dickes, nicht erstarrendes Oel dar, und war ein Gemenge von substituirten Säureamiden. Es werden also die höher molecularen Glieder dieser Reihe weniger leicht im Entstehungszustande in Säure und Amin gespalten. Das Oel löste sich in concentrirter Salzsäure, fiel durch Wasser wieder aus, und wurde allmählich auch durch kaltes wässeriges Alkali verseift. Als basische Spaltungsproducte wurden isolirt in ganz überwiegender Menge das bisher noch

nicht bekannte normale Hexylamin und nur in ganz untergeordneter Menge Methylamin. Das Platindoppelsalz der Hexylbase ist schwerer löslich; denn die erste und weitaus bedeutendste Krystallisation (0.47 g) bestand ausschliesslich, die zweite (0.24 g) vorwiegend aus diesem Salze, während die dritte, sehr geringe Ausscheidung (0.1 g) dem Methylamin angehörte.

	Berechnet für $(C_6H_{15}N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $(CH_5N)_2H_2PtCl_6$
Pt	31.78	31.89	35.70	40.2	40.92 pCt.

Dem entsprechend waren in ähnlichen Mengenverhältnissen als saure Spaltungsproducte enthalten ganz überwiegend Essigsäure und ganz untergeordnet Normalheptylsäure. Bei der bedeutend geringeren Löslichkeit des nur in sehr geringer Menge entstandenen Silberheptylates konnten die beiden Säuren hier in Form ihrer Silbersalze ohne Schwierigkeit getrennt werden.

	Berechnet für $C_6H_{13}COOAg$	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für CH_3COOAg
Ag	45.61	45.61	63.97	64.30	64.67 pCt.

Das bei der Umlagerung des Methylhexylketoxims entstandene Oel besteht also fast ausschliesslich aus Hexylacetamid $CH_3.CO-NHC_6H_{13}$, indem in noch höherem Grade als bei den bisher besprochenen Oximen das höher moleculare Alkyl von Kohlenstoff zum Stickstoff wandert. Die Configuration mit Nachbarstellung dieses Radicals und des Oximhydroxyls

$$\begin{array}{l} CH_3-C-(CH_2)_5.CH_3 \\ \| \\ N-OH, \end{array}$$

ist also besonders stark bevorzugt.

4. Methylisopropylketoxim, $CH_3.CNOH.CH<^{CH_3}_{CH_3}$, ist zwar, wie schon oben erwähnt, von Beckmann bereits umgelagert worden, indess nur durch die nach ihm benannte Mischung und erst bei 100°. Die viel glattere Umlagerung mit Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur wurde jedoch ausserdem noch vorgenommen, um festzustellen, ob die Anwesenheit eines tertiären Alkyls das Verhalten dieses Oxims hierbei ebenso wesentlich beeinflusse, wie dies nach V. Meyer und Warrington für analoge Oxime der Fall ist. Indessen erwies sich das Methylisopropylketoxim nicht wesentlich verschieden von den übrigen Ketoximen. Es ergab die der begünstigten Configuration

$$\begin{array}{l} CH_3-C-CH<^{CH_3}_{CH_3} \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

entsprechenden Spaltungsproducte: Essigsäure und Propylamin zwar ganz vorwiegend, indess doch nicht etwa ausschliesslich.

Die in 2 Fractionen zerlegte Fällung der Platindoppelsalze ergab:

	Berechnet für $(C_3H_7NH_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(CH_3NH_2)_2H_2PtCl_6$
Pt	36.85	37.80	37.10	40.92

enthielt also doch, namentlich in der ersten Fraction, ein wenig Methylamin, und ebenso deutete der Silbergehalt der aus den Fettsäuren erzeugten Silbersalze darauf hin, dass das Acetat von Spuren des Isobutyrats begleitet war:

	Ber. für CH_3COOAg	Gefunden	Ber. für $C_3H_7.COOAg$
Ag	64.02	63.52	55.38 pCt.

Diese Untersuchung hat also bezüglich der Configuration der asymmetrischen fetten Ketoxime Folgendes ergeben.

Die Ketoxime mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen lassen sich als ölige Substanzen nicht in zwei gesonderte Stereoisomere zerlegen; sie geben jedoch bei der Umlagerung, besonders bei der Spaltung der entstandenen Säureamide stets ein Gemisch zweier Fettsäuren und zweier Aminbasen, verhalten sich also wie Gemische der Configurationen

$$\begin{array}{c} C_nH_{2n+1}-C-C_{n'}H_{2n'+1} \\ \| \\ HO-N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_nH_{2n+1}-C-C_{n'}H_{2n'+1} \\ \| \\ N-OH. \end{array}$$

Ob in einem fetten Ketoxim diese Gemische von vornherein wirklich vorhanden sind, oder ob das betreffende Oxim an sich einheitlich ist und sich erst unter den Bedingungen der Umlagerung z. Th. in die zweite Configuration verwandelt (wie dies für einige aromatische Ketoxime von der Raumformel $\begin{array}{c} C_6H_5-C-C_6H_4X \\ \| \\ N-OH \end{array}$ in der That nachgewiesen ist), lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Diese noch offene Frage ist aber auch weniger wichtig als eine andere, welche wenigstens im Allgemeinen beantwortet werden kann, nämlich die nach dem Einfluss verschiedener Alkoholradicale auf die Beständigkeit der beiden Configurationen.

Die hier untersuchten Ketoxime, welche sämmtlich Methyl einerseits und Aethyl, Propyl, Isopropyl und Hexyl anderseits enthalten, spalten sich sämmtlich ganz vorwiegend in Essigsäure einerseits und Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Hexylamin anderseits, und nur ganz untergeordnet in Propion- Butter-, Isobutter- und Heptylsäure einerseits,

und Methylamin andererseits. Bei allen Oximen von der Structurformel $CH_3 . CNOH . C_nH_{2n+1}$ sind also die Configurationen

$$\begin{array}{c} CH_3-C-C_nH_{2n+1} \\ \| \\ N-OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3-C-C_nH_{2n+1} \\ \| \\ HO-N \end{array}$$

begünstigt — unbegünstigt.

D. i.: Von allen Alkoholradicalen besitzt das Methyl die stärkste abstossende Wirkung auf das Hydroxyl der Oximgruppe bei Ketoximen.

Vergleicht man ferner die Mengen der aus zwei verschiedenen Ketoximen, z. B. aus den äussersten Gliedern (Methyläthylketoxim und Methylhexylketoxim) gebildeten Säuren und Amine, so nehmen die Quantitäten der aus der begünstigten Configuration erzeugten Producte (CH_3COOH und $C_nH_{2n+1}NH_2$) auf Kosten der aus der unbegünstigten Configuration gebildeten Producte ($C_nH_{2n+1} . COOH$ und $CH_3 . NH_2$) annähernd in dem Maasse zu als das Alkoholradical wächst; mit anderen Worten: Wie zu erwarten, beeinflusst auch die Natur dieses zweiten Alkyles die Configuration; je grösser dieses Alkyl wird, je mehr sich also das in ihm enthaltene Methyl vom Oximhydroxyl entfernt, um so begünstigter wird die an sich bereits begünstigte Configuration

$$\begin{array}{c} CH_3-C-C_nH_{2n+1} \\ \| \\ N-OH. \end{array}$$

Diese Erscheinungen hätten sich natürlich nur durch sorgfältige quantitative Analyse der sauren und alkalischen Spaltungsproducte genauer verfolgen lassen. Es wurde indess hiervon abgesehen; theils weil die Trennungsmethoden in der Fettreihe weder besonders bequem noch besonders scharf sind, theils auch deshalb, weil ganz ähnliche Verhältnisse in der aromatischen Reihe (speciell an den alkylirten Benzophenonoximen) aufgefunden worden sind, und weil sich hier die Untersuchung viel leichter führen und auch noch detailirter verfolgen liess. Die unmittelbar folgende Abhandlung des Hrn. A. Smith befasst sich vorwiegend mit der genaueren Beantwortung derartiger Fragen.

Für die Ausführung der obigen Versuche statte ich Hrn. Dr. A. Miolati meinen besten Dank ab.

Zürich, im December 1891.

842. Albert W. Smith: Ueber den Einfluss substituirender Radicale auf die Configuration aromatischer Ketoxime.

(Eingegangen am 12. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Schon die bisherigen Untersuchungen von Prof. A. Hantzsch über die stereoisomeren Oxime haben deutlich erwiesen, dass die Beständigkeit der beiden Configurationen, in welchen ein asymmetrisches Monoxim, X—CNOH—Y, denkbar ist:

$$\begin{array}{c} X-C-Y \\ \quad\| \\ HO-N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

in hohem Grade von den allgemein mit X und Y bezeichneten Radicalen abhängt.

So sind von den monosubstituirten Benzophenonoximen $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot C_6H_4X$ im freien Zustande fast durchweg die Configurationen

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-C_6H_4X \\ \| \\ HO-N \end{array} \quad \text{stabil und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C-C_6H_4X \\ \| \\ N-OH \end{array} \quad \text{labil,}$$

d. i. der dem einen Benzolring eingefügte Substituent X wirkt meist nachtheilig auf die Nachbarstellung der Gruppe C_6H_4X und des Hydroxyls. Es hat sich auch bereits im Allgemeinen gezeigt, dass die betreffenden Radicale je nach ihrer Natur verschieden intensiv wirken. Von den Oximen des soeben angeführten Typus ist die labile Configuration weitaus am unbeständigsten beim *p*-Tolylphenylketoxim, und die sich hieraus ergebende Vermuthung, dass das Methyl kräftiger als alle übrigen Radicale das Oximhydroxyl von sich abstosse, wurde dadurch bestätigt, dass alle bisher untersuchten Ketoxime, welche das Methyl (oder allgemeiner ein Alkoholradical) in directer Verbindung mit der Gruppe C=NOH enthalten, nur in einer einzigen Form existiren, und zwar in derjenigen Configuration, in welcher Alkyl und Hydroxyl möglichst entfernt von einander stehen.

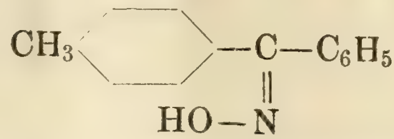
So wird die Configuration des Oxims der Brenztraubensäure, des Acetophenons u. s. w. wiedergegeben durch die Formeln

$$\begin{array}{c} CH_3-C-COOH \\ \| \\ N-OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3-C-C_6H_5 \\ \| \\ N-OH. \end{array}$$

Ueberall ist also der Widerstand des Alkyls gegen die Nachbarschaft des Oximhydroxyls so gross, dass die zweite Configuration überhaupt nicht besteht.

Es war des weiteren auch bekannt, dass nicht nur die Natur verschiedener Radicale, sondern auch die Stellung eines und desselben

Radicales zum Oximhydroxyl einen bedeutenden Einfluss in diese Sinne ausübt. Wenn die Configuration des einen Tolylphenylketoxim



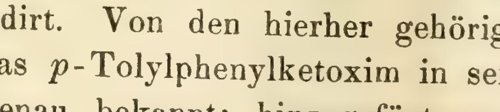
nur als sehr labile Form, die Configuration des zweiten Acetophenonoxim

$$\begin{array}{l} CH_3-C-C_6H_5 \\ \quad\ \ \| \\ HO-N \end{array}$$

aber überhaupt nicht existirt, so bedeutet das, das ein und dasselbe Radical (Methyl) seine specifische Wirkung um so kräftiger ausübt, je näher es der Gruppe ist, auf welche es wirkt.

Immerhin fehlte es noch durchaus an einer systematischen Untersuchung über den Einfluss, welchen verschiedene Radicale je nach ihrer Natur und je nach ihrer Stellung auf die Beständigkeit und die Eigenschaften der stereoisomeren Ketoxime besitzen. Ich habe daher die Lösung dieser Aufgabe auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hantzsch unternommen, und, selbstverständlich nur bis zu einem gewissen Grade, durchgeführt an der Gruppe der asymmetrischen aromatischen Ketoxime; einmal deshalb, weil bereits mehrere substituirte Benzophenonoxime untersucht worden sind und sodann deshalb, weil auf synthetische Weise besonders bequem in dem Molekül $C_6H_5 . CO . C_6H_5$ erstens verschiedene Radicale in derselben Stellung, und zweitens dieselben Radicale in verschiedener Stellung eingeführt, in den betreffenden Oximen also die Wirkung der Natur und Stellung dieser Substituenten consequent studirt werden konnte.

Der Einfluss der Natur der Radicale auf die Configuration der Oxime ist vorzugsweise in der Parastellung, also an Molekülen von der Form



untersucht worden, weil derartige Oxime leichter zugänglich und zugleich auch symmetrischer gebaut sind, als ihre Structurisomeren. In erster Linie und am eingehendsten wurde der Einfluss verschiedener Alkoholradicale studirt. Von den hierher gehörigen Oximen ist das *p*-Methylderivat, das *p*-Tolylphenylketoxim in seinen beiden Stereoisomeren bereits genau bekannt; hinzugefügt wurden demselben die Oxime des *p*-Aethyl-, *p*-Propyl- und *p*-Isopropylbenzophenons. Der Einfluss der Halogene war durch die Oxime des *p*-Chlor-, Brom- und Jodacetophenons bereits etwa gleichzeitig von V. Meyer und A. Hantzsch festgestellt; desgleichen der des Methoxyls durch die Anisylphenylketoxime, noch nicht aber der des Wasser- und Ammoniakrestes, so dass ich auch die Oxime des *p*-Oxy- und *p*-Amidobenzophenons untersucht habe.

Zur Kenntniss des Einflusses der Stellung der Radicale wurden Meta- und Paraverbindungen in Form der Oxybenzophenonoxime unter einander und mit den bereits von Hantzsch untersuchten *m*- und *p*-chlorirten Oximen verglichen; vor allem aber wurde der sehr bedeutende, bereits oben berührte Einfluss der Orthostellung eines Radicales eingehender studirt, und zwar an den methylirten Benzophenonoximen. Zunächst wurde in das Benzophenon ein Methyl in einen Benzolrest, sodann je ein Methyl in beide Benzolreste, und endlich zwei Methyle in ein und denselben Benzolrest an der Orthostellung eingeführt und das Verhalten der so erhaltenen Ketone gegen Hydroxylamin studirt.

Da bei der Darstellung der betr. Ketone und ihrer Oxime, sowie bei der Trennung der beiden Stereoisomeren und ihrer Configurationsbestimmung durch Umwandeln in die structurisomeren Säureanilide im Wesentlichen stets derselbe Weg eingeschlagen wurde, so werde, um den experimentellen Theil möglichst zusammendrängen zu können, demselben vorausgeschickt die Beschreibung der allgemein angewandten Methoden.

a) Die Darstellung der substituirten Benzophenone — mit Ausnahme der indirect gewonnenen Amido- und Oxyketone — geschah nach dem Verfahren von Elbs[1]). Die Mischung des Kohlenwasserstoffs mit der berechneten Menge des Säurechlorids und dem etwa gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff liess man langsam zu dem in einem Kolben befindlichen, mit Schwefelkohlenstoff überschichteten Aluminiumchlorid hinzutröpfeln, dessen Menge dem Gewichte des Säurechlorids ungefähr gleich genommen worden war. Hierauf wurde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler so lange erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entwich, alsdann vorsichtig mit Wasser versetzt und der Schwefelkohlenstoff sammt dem unangegriffenen Kohlenwasserstoff durch Einleiten von Dampf entfernt. Das rohe Keton wurde durch Lösen in Aether, Waschen mit Alkali und, wenn es flüssig war, durch Fractioniren, wenn es erstarrte, durch Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol gereinigt. In den meisten Fällen wurden auf diese Weise 60—80 pCt. der Theorie an reinem Keton gewonnen.

b) Die Darstellung der Oxime aus den Ketonen geschah im Allgemeinen nach der von Auwers[2]) angegebenen Methode. Die Lösungen von einem Theil Keton in Alkohol und je einem Theil salzsaurem Hydroxylamin mit 1.7 Theilen Natron in wenig Wasser wurden zusammengegossen und alsdann noch mit so viel Alkohol

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 180.

[2]) Diese Berichte XXII, 604. Vgl. auch die vorhergehende Mittheilung.

versetzt, dass eine klare Lösung entstand, worauf in den meisten Fällen bereits bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction eintrat. Hierauf wurde aus der mit Wasser verdünnten Lösung durch schwaches Ansäuren mit Essigsäure das Oxim abgeschieden. Wenn sich zwei Isomere gebildet hatten, wurden sie meist durch fractionirte Fällung aus Eisessiglösung mit Wasser, bisweilen zweckmässiger durch fractionirtes Fällen aus Alkohol getrennt. Diese Operation und namentlich die Reinigung der leichter löslichen Form war manchmal sehr mühsam; nicht selten mussten die einzelnen Fractionen 10—20 Mal wieder gelöst und äusserst langsam durch Wasser wieder gefällt werden. Die Abwesenheit von unverändertem Keton in den so erhaltenen substituirten Benzophenonoximen wurde, selbstverständlich mit Ausnahme der Hydroxylverbindungen, in der Weise constatirt, dass eine Probe in möglichst wenig Alkohol gelöst und hierauf mit einem grossen Ueberschuss von Natronlauge versetzt wurde. Hierbei blieb die Flüssigkeit bei vollständiger Oximirung stets völlig klar, während sie sich schon bei Anwesenheit der kleinsten Menge des Ketons milchig trübte. Die Reinheit der durch fractionirte Fällung getrennten Isomeren wurde stets daran erkannt, dass die betreffenden Fractionen bei nochmaligem Lösen und Fällen ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderten.

c) Die Bestimmung der Configuration der stereoisomeren Oxime durch die Umwandlung in Säureanilide[1]) wurde ausnahmslos nach der Vorschrift von A. Hantzsch ausgeführt. Zur absolut ätherischen, allfällig mit Eis und Kochsalz gekühlten Lösung des Oxims wird Phosphorpentachlorid in kleinen Mengen zugegeben, bis ein Ueberschuss desselben am Boden bleibt; man lässt kurze Zeit stehen, verwandelt das in der ätherischen Lösung enthaltene Imidchlorid durch Schütteln mit Wasser in das Säureanilid, trocknet wieder mit kohlensaurem Kalium, lässt den Aether verdunsten und krystallisirt aus Alkohol um. Hierbei konnte nach den Entwicklungen von A. Hantzsch bisweilen bereits festgestellt werden, welches der zwei Stereoisomeren die unter diesen Bedingungen stabile und welches die labile Form darstellte. Das stabile Isomere geht bei dieser Behandlung glatt in das entsprechende Säureanilid über, während man aus dem labilen Oxim in der Regel ein Gemisch der zwei structurisomeren Anilide erhält.

d) Die Constitution der erhaltenen Säureanilide konnte häufig bereits durch Identifizirung mit bekannten Verbindungen bestimmt werden; trotzdem wurde sie in jedem einzelnen Fall ausserdem noch durch Spaltung in die entsprechende Säure und Base festgestellt, was durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 52.

auf etwa 150° geschah. Beim Abkühlen schied sich der grösste Theil der Säure aus der sauren Lösung aus; der Rest wurde durch Aether extrahirt. Zur Isolirung der Base wurde die saure Lösung alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destillirt und das Destillat mit Aether ausgezogen. Die fast stets ölige Base wurde meist durch Erwärmen mit wenig Essigsäureanhydrid in das feste Acetylderivat übergeführt, welches nunmehr durch Schmelzpunkt und Krystallform identificirt werden konnte.

Besagte Reactionen wurden mit grösster Genauigkeit durchgeführt; denn da es sich fast stets um Trennung, bezw. Untersuchung isomerer Körper (Oxime und Säureanilide) handelte, so konnten nur auf diese Weise und nicht durch die Analyse die entscheidenden Aufschlüsse über Reinheit u. s. w. erhalten werden. Dementsprechend beschränkte sich die Analyse in der Regel auf je eine Stickstoffbestimmung.

Die Nomenclatur der stereoisomeren, substituirten Benzophenonoxime erfolgt nach dem Vorschlage von A. Hantzsch; durch die Vorsilbe »Syn« wird die Nachbarstellung, durch die Vorsilbe »Anti« die Gegenstellung des Oximhydroxyls und des substituirten Phenyls bezeichnet; man unterscheidet demnach im Allgemeinen

$$\begin{array}{c} X.C_6H_4-C-C_6H_5 \\ \| \\ HO-N \end{array} \qquad \begin{array}{c} X.C_6H_6-C-C_6H_5 \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

synsubst. Benzophenonoxim — antisubst. Benzophenonoxim

I. Untersuchungen über den Einfluss der Natur substituirender Radicale auf die Configuration asymmetrischer Benzophenonoxime.

A. Para-Alkylbenzophenonoxime.

Von denselben sind, wie schon erwähnt, die des Paramethylderivates (Tolylphenylketons) bereits durch A. Hantzsch bekannt geworden[1]). Da alle isomeren Oxime von der Form

$$C_6H_5-C:NOH-C_6H_4.C_nH_{2n+1}(p)$$

erst am Schlusse eingehend mit einander verglichen werden sollen, so kann hier davon abgesehen werden, die Eigenschaften der Oxime dieses ersten Gliedes der Reihe anzugeben. Neu dargestellt und untersucht wurden die

1) Oxime des *p*-Aethylbenzophenons.

Para-Aethylbenzophenon wurde nach der Vorschrift von Söllscher[2]) gewonnen und in einer Ausbeute von etwa 75 pCt. an Rohproduct erhalten. Dasselbe siedete von 330° — 332° bei einem

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2325.

[2]) Diese Berichte XV, 1682.

Barometerstand von 720 mm. Die Oxime bilden sich nach der oben beschriebenen Methode beim langen Stehenlassen des Ketons in alkalisch alkoholischer Hydroxylaminlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur und zwar nahezu quantitativ. Das Gemisch derselben fällt nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ansäuern mit Essigsäure zuerst ölig aus, erstarrt aber bald zu einer weissen krystallinischen Masse. Durch Waschen mit wenig kaltem Ligroïn von etwas unverändertem Keton befreit, schmolz das Rohproduct langsam zwischen 100° und 135°, gab sich also bereits hierdurch als ein Gemisch zu erkennen. Nach sehr oft wiederholter und langsamer fractionirter Fällung aus Eisessiglösung durch Wasser wurden zwei reine Körper erhalten, von denen der eine schwer löslich und in den ersten Fällungen vorwiegend enthalten war, während der andere aus den letzten Fractionen isolirt wurde, selbstverständlich seiner Leichtlöslichkeit wegen unter erheblichen Verlusten. Trotzdem kann man, unter Berücksichtigung dieses Umstandes, schätzen, dass beide Isomere in etwa gleichem Mengenverhältniss entstanden sind.

Anti-paräthyl-Benzophenonoxim,

$$\begin{array}{c} C_2H_5 . C_6H_4 - C - C_6H_5 \\ \| \\ N - OH. \end{array}$$

Das höher schmelzende Oxim, welches nach seinem später zu besprechenden Verhalten bei der Beckmann'schen Umlagerung die obige Configuration besitzt, krystallisirt am besten aus Alkohol in kurzen, dicken, monoklinen Prismen, ist in Aether und Eisessig leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol und Benzol, fast gar nicht in kaltem Petroläther und unlöslich in Wasser; es schmilzt bei 142° C. Abgesehen davon, dass viele Schmelzpunktbestimmungen bei der Darstellung des Oxims seine Reinheit bewiesen, ergab auch eine Stickstoffbestimmung dasselbe Resultat.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$
N	6.32	6.22 pCt.

Syn-paräthyl-Benzophenonoxim.

$$\begin{array}{c} C_2H_5 . C_6H_4 - C - C_6H_5 \\ \| \\ HO - N. \end{array}$$

Dieses leichter lösliche Oxim schmilzt bei 108°, krystallisirt im Gegensatz zu seinem Isomeren erst beim starken Eindunsten der alkoholischen Lösung, und nicht in deutlich ausgebildeten Prismen, sondern in langen, dünnen Nadeln. Es ist in Aether und Eisessig etwa ebenso leicht, aber in verdünnter Essigsäure und Alkohol viel leichter löslich, als das Antiäthyloxim.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$
N	6.12	6.22 pCt.

Acetylderivat des Anti-*p*-äthyloxims.

Das Antioxim löst sich leicht in kaltem Essigsäureanhydrid auf und hinterlässt beim Verdunsten den Acetylkörper als ein bald erstarrendes Oel. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet er farblose, strahlig angeordnete, monokline Prismen und schmilzt bei 95°. Beim Lösen in Natron und Ausfällen mit Säure wird das ursprüngliche Oxim vom Schmp. 142° zurückerhalten. Dasselbe Acetat entsteht auch durch Behandeln des Oxims mit Acetylchlorid.

Acetylderivat das Syn-*p*-äthyloxims.

Beim Lösen des Synoxims in Essigsäureanhydrid und Verdunsten in der Kälte hinterbleibt ein dickes Oel, das weder bei 0° erstarrt, noch aus Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether, Chloroform, Ligroïn oder Alkohol krystallisirt werden konnte. Dasselbe Oel bildet sich auch durch Acetylchlorid und erwies sich als das Acetat des Synoxims; denn beim Lösen in Natron und Fällen mit Essigsäure entstand wieder das unveränderte Oxim vom Schmp. 108°. Dagegen scheiden sich nach dem Erwärmen einer alkoholischen Lösung dieses Acetylderivates Prismen des Antiacetylderivates vom Schmp. 95° aus, die, dieser Auffassung entsprechend, in Natron gelöst, durch Säuren das Oxim vom Schmp. 142° geben. Das Acetat des Synäthyloxims geht also durch Erwärmen leicht in das Antiderivat über.

Antiäthyl-Benzophenonoxim und Phosphorpentachlorid.

Dass das Oxim vom Schmp. 142° die Configuration

$$\begin{array}{c} C_2H_5\,.\,C_6H_4-\underset{\Vert}{C}-C_6H_5 \\ N-OH \end{array}$$

besitzt und die stabile Configuration darstellt, wird dadurch bewiesen, dass es durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung und nachherigen Zusatz von Wasser beinahe vollständig übergeht in

Paraäthyl-Benzoylanilid, $C_2H_5\,.\,C_6H_4-\underset{|}{CO}$
$\qquad NH-C_6H_5$.

Diese noch nicht beschriebene Verbindung schmilzt bei 121°, krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, aber unlöslich in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$
N	6.38	6.22 pCt.

Da das direct erhaltene Umlagerungsproduct nur wenig unter 121° schmilzt, so ist nur dieses einzige Anilid entstanden; dass dasselbe wirklich das Anilid der *p*-Aethylbenzoësäure ist, wurde durch Spaltung desselben in Anilin und in *p*-Aethylbenzoësäure beim mehrstündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° bewiesen.

Base und Säure wurden, wie oben beschrieben, isolirt und erstere durch die Chlorkalkreaction und ihr Acetylderivat vom Schmp. 112° als Anilin, letztere durch ihren nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 112—113° liegenden Schmelzpunkt als *p*-Aethylbenzoësäure[1]) erkannt.

Synäthyl-Benzophenonoxim und Phosphorpentachlorid, bei — 10° reagirend und dann mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, erzeugt ganz vorwiegend das schon bekannte

Benzoyl-*p*-Aethylanilid: $C_6H_5—CO$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NH—C_6H_4.C_2H_5$.

Das durch Umlagerung entstandene rohe Anilid war nicht völlig rein, denn es schmolz erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 151°[2]). Die den Schmelzpunkt herabdrückende Verunreinigung dürfte wohl das obige structurisomere *p*-Aethylbenzoylanilid darstellen; die Menge desselben konnte allerdings nur sehr gering sein, denn bei der Spaltung dieses unscharf schmelzenden Rohproductes mit Salzsäure konnten nachweisbare Quantitäten von *p*-Aethylbenzoësäure und Anilin nicht aufgefunden werden. Vielmehr entstanden durch Salzsäure bei 150° nur Benzoësäure vom Schmp. 121° und *p*-Aethylanilin, dessen Acetylderivat direct bei 94° schmolz.

Das Synäthyl-Benzophenonoxim zeigt also die von A. Hantzsch am Syntolylphenylketoxim hervortretende Labilität nur in sehr geringem Grade; es wird von Phosphorpentachlorid nahezu glatt im Sinne der obigen Raumformel in das substituirte Anilid der Benzoësäure umgelagert, und nur spurenweise gleichzeitig in das raumisomere Antioxim, bezw. dessen Umlagerungsproduct, das Anilid einer substituirten Benzoësäure, verwandelt.

Gegenseitige Umwandlung der beiden stereoisomeren Oxime.

a. Anti- in Synäthyl-Benzophenonoxim. Beim Erhitzen des hochschmelzenden Oxims mit Natronlauge und Hydroxylamin bis auf 120° geht es langsam in das niedrigschmelzende über. Nach

---

[1]) Aschenbrandt, Ann. Chem. Pharm. 216, 218.

[2]) Nordmann, diese Berichte 18, 2802.

zehnstündigem Erhitzen waren, wie sich durch fractionirte Fällung ergab, etwa 75 pCt. umgelagert; nach zwanzigstündigem Erhitzen, Ausfällen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz auch der zuerst ausgeschiedene Antheil bereits bei 108°; die Umwandlung war also so gut wie vollkommen.

b. Syn- in Antiäthyl-Benzophenonoxim. Wie bereits früher erwähnt, geht das Acetat des Synäthyloxims schon durch gelindes Erwärmen vollständig und glatt in das Antiacetylderivat über.

2. Oxime des *p*-Normalpropyl-Benzophenons.

p-Normalpropyl-Benzophenon, $CH_3CH_2CH_2 . C_6H_4 . CO . C_6H_5$.

Normalpropyl-Benzol, nach der schon beschriebenen Methode mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid condensirt, ergab eine Ausbeute von etwa 70 pCt. an trockenem, aber noch nicht gereinigtem Keton. Dasselbe ging bei einem Drucke von 180 mm beinahe vollständig bei 203° über. *p*-Normalpropyl-Benzophenon, bisher noch nicht beschrieben, ist eine dicke, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die durch eine Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und welche unter einem Barometerstand von 716 mm bei 344°—346° siedet.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}O$
C	85.30	85.71 pCt.
H	7.26	7.14 »

Das Keton wurde über Nacht in wässerig alkoholischer Lösung mit Natron und salzsaurem Hydroxylamin stehen gelassen. Beim Verdünnen mit Wasser und schwachen Ansäuern fiel ein bald krystallinisch erstarrendes Product aus, das durch Waschen mit kaltem Ligroïn von etwas anhaftendem, unverändertem Keton befreit wurde. Es erweichte bei 95° und schmolz vollständig erst bei 105°. Durch systematisches, sorgfältiges fractionirtes Fällen aus Eisessig wurde es in zwei isomere Oxime zerlegt, von denen sich das tiefer schmelzende und leichter lösliche auffallenderweise als das unter gewöhnlichen Bedingungen stabilere Antipropyloxim erwies.

Anti-normalpropyl-Benzophenonoxim.

$$\begin{array}{c} CH_3 . CH_2 . CH_2 . C_6H_4 - \underset{\underset{N - OH}{\|}}{C} - C_6H_5 \end{array}$$

krystallisirt aus Alkohol oder aus Eisessig beim Verdünnen mit Wasser in feinen Nadeln und zeigt die üblichen Löslichkeitsverhältnisse. In reinem Zustande schmilzt es bei 104°, doch erniedrigen geringe Beimengungen des isomeren Oxims oder des unveränderten Ketons den Schmelzpunkt beträchtlich.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}NO$
N	5.82	5.86 pCt.

Syn-normalpropyl-Benzophenonoxim,

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . C_6H_4 - \underset{\underset{HO-N.}{\|}}{C} - C_6H_5$$

Wird aus den ersten Fractionen der rohen Oxime aus Alkohol oder Eisessig erhalten und krystallisirt in langen glänzenden Prismen, welche, wie schon erwähnt, auffallenderweise höher schmelzen als die Antimodification, nämlich bei 130°. Es ist auch bedeutend weniger löslich in Alkohol als das letztere, dagegen fast ebenso leicht in Aether und Eisessig.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}NO$
N	5.90	5.87 pCt.

Acetylderivat des Antipropyloxims.

Auf die übliche Weise aus dem Antioxim durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, erstarrt erst allmählich und schmilzt aus Alkohol umkrystallisirt, bei 66°, regenerirt durch Natron das ursprüngliche Oxim und wird weder durch Erhitzen für sich noch mit Acetylchlorid verändert.

Acetylderivat des Synpropyloxims.

Auf die gleiche Weise erhalten, krystallisirt es aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 116° und verseift sich durch Alkalien zum ursprünglichen Oxim vom Schmelzpunkt 130°. Beim Erwärmen in alkoholischer Lösung bleibt es unverändert, dagegen lagert es sich beim Erwärmen mit Acetylchlorid in das Acetat des Antioxims um, denn alsdann wird durch Versetzen mit Soda und Ansäuern dieses bei 104° schmelzende Oxim erhalten.

Antipropylbenzophenonoxim ergiebt durch Phosphorpentachlorid und nachherigen Zusatz von Wasser entsprechend seiner Configuration das bisher noch unbekannte

Anilid der *n*-Propylbenzoësäure, $C_6H_5 - NH - CO C_6H_4 C_3H_7$.

Das Rohproduct schmolz über 130°, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Anilid schmilzt constant bei 138°, krystallisirt in flachen Prismen und ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}NO$
N	5.67	5.86 pCt.

In bekannter Weise gespalten, lieferte es die beim Erkalten der concentrirten salzsauren Lösung in Prismen auskrystallisirende *p*-Normalpropyl-Benzoësäure vom Schmelzpunkt 137—138°; die in Lösung gebliebene Base wurde durch Acetylirung mit Anilin identificirt.

Synpropylbenzophenonoxim erzeugt durch Phosphorchlorid und Wasser auf dieselbe Weise das isomere *p*-Normalpropylanilid der Benzoësäure, $C_3H_7C_6H_4 . NH . COC_6H_5$, welches ohne weitere Reinigung bei 115—118°, nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, wie bekannt [1]), bei 120° schmolz und in Benzoësäure und in *p*-Normalpropylanilin gespalten wurde. Das Acetylderivat des letzteren schmolz, wie angegeben, bei 96°, die Benzoësäure nach einmaligem Umkrystalliren aus Wasser bei 120—121°.

Die directe Umwandlung der normalpropylirten Oxime in einander ist nicht möglich. Während das Antiäthyloxim durch Erhitzen in alkalischer Hydroxylaminlösung langsam in das Synäthyloxim übergeht, wird das Antinormalpropyloxim vom Schmelzpunkt 104° unter denselben Bedingungen unverändert wieder erhalten. Das Synoxim verhält sich bei der gleichen Behandlung genau so. Aber nicht nur in alkalischer, sondern auch in saurer Lösung bleiben beide Oxime unverändert. Weder das Anti-, noch das Synoxim wird aus ätherischer Lösung durch trockene Salzsäure ausgefällt; die Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten krystallinische Chlorhydrate, welche in beiden Fällen mit Soda die ursprünglichen Oxime zurückbilden, also den unveränderten Oximen zugehören.

Doch ist die Umwandlung von Syn- in Antioxim wenigstens indirect noch möglich; denn wie schon früher erwähnt, geht das Synacetylderivat durch Erwärmen mit Acetylchlorid in das Acetat des Antioxims über.

3. Oxime des *p*-Isopropylbenzophenons.

p-Isopropylbenzophenon,

$$\frac{CH_3}{CH_3}>CH . C_6H_4 . CO . C_6H_5,$$

entsteht aus Cuminylchlorid durch Condensation mit Benzol und Aluminiumchlorid zu etwa 80 pCt. der berechneten Menge; es ist ein dickes, selbst bei —10° nicht erstarrendes Oel vom Siedepunkt 343° unter 738 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_6O$
C	85.46	85.71 pCt.
H	7.27	7.14 »

[1]) Diese Berichte XVI, 108.

Bei der Oximirung verhielt es sich genau wie das Normalpropylketon. Auch das Gemisch der Oxime wurde, wie dort angegeben, in die zwei Isomeren zerlegt.

Anti-*p*-Isopropylbenzophenonoxim,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH \,.\, C_6H_4 - \begin{array}{c} C \\ \| \\ N - OH \end{array} - C_6H_5.$$

Dieses höher schmelzende Oxim krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in langen, monoklinen Prismen, welche bei 132° schmelzen und das bekannte Verhalten gegen Lösungsmittel zeigen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}NO$
N	5.95	5.86 pCt.

Syn-*p*-Isopropylbenzophenonoxim,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>CH \,.\, C_6H_4 \,.\, \begin{array}{c} C \\ \| \\ HO - N \end{array} \,.\, C_6H_5.$$

Dieses niedriger schmelzende Oxim scheidet sich aus alkoholischer Lösung beim Verdunsten in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 106° ab und löst sich erheblich leichter als sein Isomeres in Alkohol und Eisessig.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}NO$
N	5.92	5.86 pCt.

Acetylderivat des Anti-*p*-Isopropyloxims.

Sowohl aus dem Anhydrid als auch aus dem Chlorid der Essigsäure zuerst als Syrup zurückbleibend, krystallisirt es aus Alkohol in kurzen, monoklinen Prismen, deren Basisfläche mit der dritten Axe einen Winkel von beinahe 90° bildet. Es schmilzt bei 90°, ist in Alkohol und Aether leicht löslich und giebt mit Soda das Antioxim vom Schmelzpunkt 132° zurück.

Acetylderivat des Syn-*p*-Isopropyloxims.

Auf dieselbe Weise bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, erstarrte es weder beim langen Stehen über Natron, noch beim Verdunsten der alkoholischen Lösung, gab jedoch in Soda gelöst, beim Fällen mit Säure wieder das ursprüngliche Synoxim. Im Gegensatze zum Acetat des Synnormalpropyloxims geht das Acetat des Synisopropyloxims beim Erwärmen für sich, oder in Alkohollösung leicht in das Acetylderivat des Antioxims vom Schmelzpunkt 90° über.

Antioxim und Phosphorpentachlorid liefert in der bekannten Weise:

Cuminylanilid, $C_6H_5 . NH - CO . C_6H_4 . CH<^{CH_3}_{CH_3}$.

Dieser noch nicht beschriebene Körper krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 159°, löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether und Benzol und wird durch concentrirte Salzsäure bei 150° glatt in Cuminsäure vom Schmelzpunkt 115° und in Anilin gespalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}NO$
N	5.95	5.86 pCt.

Synoxim und Phosphorpentachlorid lieferte unter gleichen Bedingungen und auch bei etwa — 10°, ähnlich dem Syntolylphenylketoxim stets ein Gemenge der zwei structurisomeren Säureanilide Cuminylanilid und Benzoylcuminid. Das direct erhaltene Umlagerungsproduct wurde schon bei 120° weich, war aber erst bei 140° vollständig geschmolzen. Durch fractionirte Fällung aus alkoholischer Lösung mit Wasser konnte das Cuminanilid isolirt und durch seinen Schmelzpunkt 159° als solches erkannt werden. Das leichter lösliche isomere Benzoylcuminid konnte zwar nicht rein erhalten werden; jedoch ergab sich seine Gegenwart erstens dadurch, dass die Analyse des rohen Gemisches ebenso viel Stickstoff ergab, als sich für das reine Säureanilid, bezw. das ursprüngliche Oxim, berechnet,

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}NO$
N	5.77	5.86 pCt.

und zweitens noch schärfer dadurch, dass dieses unscharf schmelzende Rohproduct nach der Spaltung durch Salzsäure neben Cuminsäure Benzoësäure lieferte, welche, durch fractionirte Krystallisation aus heissem Wasser isolirt, sicher identificirt werden konnte.

Danach ist also das Synisopropylbenzophenonoxim sehr viel labiler als das entsprechende Normalpropylderivat und dem synmethylirten Oxim, dem Syntolylphenylketoxim besonders ähnlich; denn wenn es durch Phosphorpentachlorid und Wasser in ein Gemisch der beiden structurisomeren Säureanilide übergeht, so ist diese Thatsache bekanntlich so zu deuten, dass das Synoxim als solches nur zum Theil das zugehörige Anilid liefert, dass es aber zum andern Theil in das Antioxim verwandelt wird, und so das aus diesem hervorgehende Anilid erzeugt. Entsprechend diesen Erscheinungen ist auch die Umwandlung des Syn- in das Anti-Isopropylbenzophenonoxim sehr leicht möglich. Wenn sich dieselbe bei der Beckmann'schen Reaction partiell vollzieht, so erfolgt sie vollständig und glatt durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung, ja sogar beim langen Stehen der Eisessiglösung. Ebenso erhält man aus Synoxim durch Erwärmen mit Acetylchlorid das Acetat des Antioxims. Der umgekehrte Process, die Umwandlung

des Anti- in das Syn-Isopropylbenzophenonoxim, scheint sich dagegen nicht, oder nur sehr schwierig zu vollziehen. Dem entsprechend bleibt das Antioxim auch beim Kochen mit Natron, bezw. alkalischem Hydroxylamin unverändert.

B. *p*-Amido- und *p*-Oxybenzophenonoxime.

4. Oxime des *p*-Amidobenzophenons.

Um zu diesem Amidoketon zu gelangen, wurde zuerst das schon von Basler[1]) durch Oxydation von *p*-Nitrodiphenylmethan erhaltene *p*-Nitrobenzophenon durch Condensation von *p*-Nitrobenzoylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt. Diese Reaction geht zwar ziemlich langsam, aber dennoch recht glatt vor sich; das Keton scheidet sich zum Theil direct aus der Schwefelkohlenstofflösung aus. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. der theoretischen Menge. Aus heissem Alkohol erhält man es, entsprechend der Angabe Basler's, in hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 138°.

Das Nitroketon lässt sich durch Zinn und concentrirte Salzsäure nur in kochender alkoholischer Lösung reduciren. Man erhitzt nur so lange, bis eine Probe beim Verdünnen mit viel heissem Wasser sich nicht mehr trübt, da bei anhaltender Reduction auch die Ketongruppe unter Bildung von Amidodiphenylmethan reducirt wird. Nach dem Verdünnen der noch warmen Lösung mit Wasser und Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, fällt man die Base aus dem Filtrat von Zinnsulfür mit Natron und krystallisirt sie aus Alkohol um.

p-Amidobenzophenon bildet gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 124° und zeigte auch übrigens die von Döbner[2]) angegebenen Eigenschaften.

Das amidirte Keton reagirt viel schwerer als die bisher besprochenen alkylirten Ketone mit Hydroxylamin. Unter den bekannten Bedingungen wird es durch alkalisches Hydroxylamin in verdünnter alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, sondern erst durch zweistündiges Kochen in die Oxime übergeführt.

Das ausgefällte, zwischen 130° und 150° schmelzende Rohproduct liess sich ebenfalls durch häufiges fractionirtes Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser in zwei Stereoisomere zerlegen.

Das hochschmelzende Isomere, wahrscheinlich Anti-Amidobenzophenonoxim,

$$\begin{array}{c} NH_2 . C_6H_4 - C - C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad N - OH, \end{array}$$

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2716.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 210, 268.

krystallisirt aus Alkohol in langen, flachen, monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 168° und ist in Alkohol und Benzol schwer, etwas leichter in Aether und Eisessig löslich.

	Gefunden	Ber. für CHNO
N	13.30	13.21 pCt.

Das niedrig schmelzende Isomere, wahrscheinlich Syn-Amidobenzophenonoxim,

$$\begin{array}{c} NH_2 . C_6H_4 - \underset{\displaystyle \overset{\|}{HO - N},}{C} - C_6H_5 \end{array}$$

wurde wie gewöhnlich aus den letzten Fractionen durch mehrmaliges Fällen der Alkohollösung mit Wasser rein vom Schmelzpunkt 126° erhalten. Es ist in Alkohol viel löslicher als das isomere Oxim und krystallisirt in weissen, feinen Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$
N	13.10	13.21 pCt.

Da das Amidoketon eigentlich nur deshalb dargestellt wurde, um zu den hydroxylirten Verbindungen zu gelangen, so wurden seine beiden Oxime nicht eingehender untersucht, und insbesondere ihre Configuration nicht bestimmt; um so mehr, als nach vorläufigen Versuchen die Beckmann'sche Umlagerung — wohl wegen Anwesenheit der Amidogruppe — nicht glatt zu verlaufen scheint. Die den beiden Oximen mit Reserve beigelegten Raumformeln werden indess dadurch wahrscheinlich gemacht, dass diese amidirten Substanzen den hydroxylirten Oximen sehr ähnlich sind, und dass für die höher schmelzende Form der letzteren die Antistellung, für die niedriger schmelzende Form die Synstellung der beiden Hydroxyle nachgewiesen worden ist.

5. Oxime des *p*-Oxybenzophenons.

Von den verschiedenen Methoden zur Darstellung des *p*-Oxybenzophenons gab nur eine ein völlig befriedigendes Resultat. Nach dem Verfahren von Döbner[1]) — Condensation von Phenol mit Benzoylchlorid durch Zinkchlorid — wurde es nur in einer Ausbeute von etwa 10 pCt. erhalten. Etwa ebenso viel entstand durch Condensation derselben Substanzen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung. Ein etwas besseres Resultat ergab die Diazotirung von *p*-Amidobenzophenon. Man löst einen Theil des Amidobenzophenons in etwa 25 Theilen verdünnter Schwefelsäure, giebt unter guter Kühlung Kaliumnitrit zu, erwärmt dann das Gemisch auf 35—40° und lässt mehrere Stunden bei dieser Temperatur stehen, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Beim Kochen verharzt die Diazolösung fast

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210—249.

vollständig. Das Keton scheidet sich als feste Masse aus der saur Lösung aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wass gereinigt.

Am besten und schnellsten erhält man jedoch das p-Oxybenz phenon aus p-Methoxylbenzophenon. Letzteres wird beim drei- b vierstündigen Erhitzen auf 145—150° mit bei 0° gesättigter Sal säure beinahe vollständig unter Abspaltung von Chlormethyl i das gewünschte Product übergeführt. Das genaue Einhalten diese Bedingungen ist allerdings wesentlich; denn durch verdünntere Säur oder unter 145° wird das Methyl nicht abgespalten, während übe 150° das Keton hauptsächlich zu Benzoësäure und Phenol zersetz wird. Das Oxyketon wird am besten durch Ausziehen mit heissen Wasser oder sehr verdünntem Alkohol von beigemengten Zersetzungs producten befreit.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Hydroxylamin weder in saurer, noch in alkalischer Lösung, sondern erst beim 4—5stündiger Kochen in alkoholisch-alkalischer Lösung. Beim Verdünnen der Lösung und Durchleiten von Kohlensäure fällt der grösste Theil des gebildeten Oxims als farbloses Oel aus; der Rest lässt sich durch Ausäthern erhalten. Nach mehrstündigem Stehen erstarrt das Product krystallinisch, erweicht bei 80° und schmilzt vollständig bei 140°. Dieses Gemenge ist wegen der Unbeständigkeit des niedrig schmelzenden Oxims gegenüber Säuren so schnell als möglich durch fractionirte Fällung aus Eisessig mit Sodalösung in die zwei Isomeren zu spalten.

Anti-p-Oxybenzophenonoxim,

$$\begin{array}{c} HO\,.\,C_6H_4 - \underset{\displaystyle \underset{\displaystyle N-OH.}{\|}}{C} - C_6H_5 \end{array}$$

Das höher schmelzende der beiden Oxime wird nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren aus Eisessig ganz rein erhalten; alsdann fällt es auf Zusatz von Wasser sofort in feinen monoklinen Prismen aus, die bei 125° schmelzen, sich leicht in Aether und Alkohol, etwas weniger in Eisessig, Benzol und Chloroform und sehr wenig in kaltem Wasser lösen, aber von Alkalien und concentrirten Säuren aufgenommen werden.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$
N	6.54	6.57 pCt.

Syn-p-Oxybenzophenonoxim,

$$\begin{array}{c} HO\,.\,C_6H_4 - \underset{\displaystyle \underset{\displaystyle HO-N}{\|}}{C} - C_6H_5 \end{array}$$

Dieses niedriger schmelzende Isomere geht in saurer Lösung oder beim Erwärmen so leicht in das höher schmelzende über, dass es

rch fractionirte Fällung ziemlich schwierig zu isoliren ist. Wenn an es indessen schnell aus Eisessig durch Verdünnen mit Soda abheidet, kann man eine beträchtliche Menge vom constanten Schmelznkt 81° erhalten. Beim Fällen aus Eisessig oder Alkohol scheidet sich zuerst als ein Oel ab, erstarrt bald zu strahlig angeordneten adeln und löst sich in den gebräuchlichen Flüssigkeiten erheblich ichter als das Antioxim. Da es beim längeren Erwärmen auf etwa 0° vollständig in das Antioxim übergeht, muss man die Schmelzpunktestimmung rasch vornehmen, widrigenfalls es bei 81° nur erweicht nd erst bei 152° vollständig schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$
N	6.36	6.57 pCt.

Acetylderivat des Antioxyoxims. Acetylchlorid liefert unter eftiger Reaction, Essigsäureanhydrid weniger energisch das Acetylerivat in büschelförmig angeordneten, feinen Prismen, die unter Zeretzung bei 141° schmelzen und leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether und Benzol löslich sind und nach dem Lösen in Soda und Fällen mit Säuren das ursprüngliche Oxim vom Schmelzpunkt 152° zurückbilden.

Die Acetylirung des Synoxyoxims durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid ergiebt selbst bei guter Kühlung nur einen Syrup; derselbe liefert mit Soda ein Gemenge der beiden Oxime, stellt also ein Gemisch von Syn- und Antiacetylderivat dar und verwandelt sich beim Erwärmen für sich oder in Lösung völlig in das Acetylderivat des Antioxims vom Schmelzpunkt 141°.

Anti-Oxybenzophenonoxim und Phosphorpentachlorid erzeugt unter den bekannten Bedingungen vorwiegend *p*-Oxybenzanilid, $HOC_6H_4 . CO-NH . C_6H_5$, indess zugleich noch ein Gemisch mehrerer anderer Substanzen. Das Anilid ist durch seine Löslichkeit in Alkalien am bequemsten zu isoliren. Schüttelt man die ursprüngliche ätherische Flüssigkeit mit Natron aus, so wird das Anilid aus dieser alkalischen Lösung direct durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Wie Kupferberg[1]) angiebt, schmilzt es bei 196—197° und wird durch concentrirte Salzsäure bei 160° gespalten, wobei Anilin, und an Stelle der zu erwartenden Oxybenzoësäure Kohlensäure und Phenol auftraten. Ersteres wurde auf die mehrfach erwähnte Weise, letzteres durch Ueberführung in Tribromphenol identificirt. Als Nebenproducte der Beckmann'schen Umlagerung war bereits von vornherein eine kleine Menge von *p*-Oxybenzoësäure vorhanden, die aus der al-

[1]) Journ. für prakt. Chem. 16 [2], 444.

kalischen Lösung nach dem Fällen des Amids durch Kohlensäur durch Salzsäure niedergeschlagen wurde, und eine ihr entsprechen Menge von Anilin. Das Oxybenzanilid war also zum Theil berei im Status nascendi in seine Componenten gespalten worden. Ausse dem hinterblieb nach dem Ausschütteln der ätherischen Lösung m Natron in der Aetherschicht noch eine geringe Menge eines gegen 25(schmelzenden Productes, dessen Zusammensetzung nicht ermitte wurde.

Syn-Oxybenzophenonoxim und Phosphorpentachlori ergab unter gleichen Bedingungen zwar ebenfalls ein Gemenge, haupt sächlich aber Benzoyl-*p*-amidophenol, $C_6H_5CO-NH.C_6H_4OH$

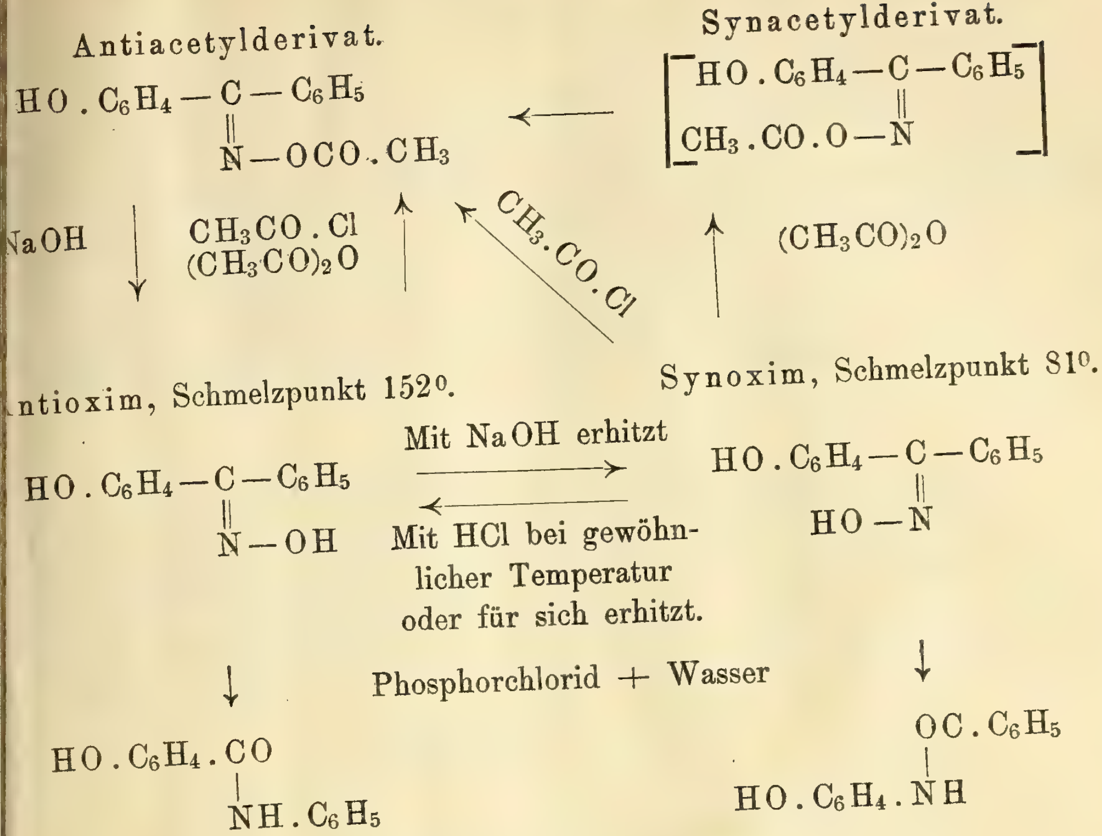
Dasselbe ging beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mi Natron in die wässerige Schicht, wurde daraus durch Salzsäure ge fällt, schmolz nach mehrmaligem Krystallisiren aus Alkohol bei 205 bis 207° und spaltete sich mit concentrirter Salzsäure bei 150° in Benzoësäure und *p*-Amidophenol. Letzteres wurde nachgewiesen durch seinen Schmelzpunkt 184°, die Farbenreaction mit Chlorkalk und Natron und durch Oxydation zu Chinon mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure.

Da das Benzoyl-*p*-amidophenol bisher noch nicht beschrieben worden ist, so wurde *p*-Amidophenol mit etwas weniger als der berechneten Menge von Benzoylchlorid in ätherischer Lösung behandelt und ergab nach Entfernung des gebildeten salzsauren Salzes und der überschüssigen Base durch verdünnte Salzsäure einen mit dem obigen Umlagerungsproduct vollständig identischen Körper.

Die gegenseitige Umwandlung der isomeren Paraoxybenzophenonoxime erfolgt in beiden Richtungen leichter und vollständiger als in irgend einem andern analogen Fall.

Das Antioxim verwandelt sich schon durch mehrstündiges Kochen in stark alkalischer Lösung quantitativ in das Synoxim; die direct durch Kohlensäure erzeugte Fällung schmolz bereits scharf bei 81°. Fast noch rascher geht umgekehrt das Synoxim in das Antioxim über. Erstens durch Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur; das trockene Gas erzeugt aus beiden Oximen in absolut ätherischer Lösung eine weisse krystallinische Fällung eines und desselben Chlorids, welches unter heftiger Zersetzung bei 135° schmilzt und mit Soda das Antioxim erzeugt, also das salzsaure Salz des Antioxims darstellt. Zweitens durch Erwärmen, bezw. Schmelzen; man braucht das bei 81° schmelzende Synoxim nur kurze Zeit nahe bis auf seinen Schmelzpunkt zu erwärmen, um denselben bis auf 152°, den des Antioxims, zu erhöhen.

Tabelle.



Durch die bisher untersuchten *p*-substituirten Benzophenonoxime wird das Material geliefert zur Lösung der ersten Aufgabe dieser Arbeit: Der am Schluss aufgestellte Vergleich dieser Stereoisomeren hinsichtlich ihrer Eigenschaften und besonders hinsichtlich ihrer Beständigkeit wird den Einfluss der Natur der Radicale auf die Configuration darthun. Es folgt nunmehr das Material zur Bearbeitung des zweiten Theils.

II. Untersuchungen über den Einfluss der Stellung substituirender Radicale auf die Configuration asymmetrischer Benzophenonoxime.

Da aus den Eigenschaften der im ersten Theile beschriebenen Oxime natürlich gleichzeitig auch die Wirkung der Radicale in Parastellung abgeleitet werden kann, so brauchten sich die folgenden Versuche nur auf gewisse entsprechende stellungsisomere Meta- und Orthosubstitutionsproducte zu erstrecken. In der Metareihe konnten dieselben sehr beschränkt werden, da, wie bereits angedeutet, weder die bisher untersuchten *m*-Chlorbenzophenonoxime noch die neu untersuchten *m*-Oxybenzophenonoxime sich im Verhalten wesentlich von den isomeren *p*-Oximen der entsprechenden Configuration unterscheiden. Um so eingehender mussten sie in der Orthoreihe erfolgen, wenn die bereits im Allgemeinen bekannte intensive Wirkung der *o*-Substituenten auf die Configuration specieller kennen gelernt werden sollte.

Auch hier sollen zunächst nur die einfachen Thatsachen oh jeden Commentar aufgeführt werden.

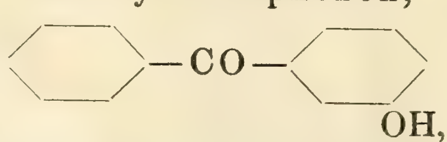
A. Untersuchungen in der Metareihe.

Von dem Studium der *m*-alkylirten Benzophenonoxime konn abgesehen werden; wenn bereits ein Chloratom in *m*-Stellung keine wesentlich anderen Einfluss ausübt als in *p*-Stellung, so dürfte di bei den indifferenten Alkoholradicalen mindestens im gleichen Grac der Fall sein; nur die auch in der *p*-Reihe besonders kräftige un eigenthümliche Wirkung des Hydroxyls forderte auf zur Untersu chung der

6. Oxime des *m*-Oxybenzophenons.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des erforderliche *m*-Oxybenzophenons ist das schon bekannte *m*-Nitrobenzophenon welches man am besten nach Geigy und Königs[1]) aus *m*-Nitro benzoylchlorid und Benzol bereitet und zum Amidoketon reducirt.

m-Oxybenzophenon,



wurde aus *m*-Amidobenzophenon genau in derselben Weise wie di entsprechende *p*-Verbindung gewonnen, d. i. durch Stehenlassen der schwefelsauren, mit der berechneten Menge von Kaliumnitrit versetzter Lösung bei etwa 35°. Nach einigen Stunden schied sich die Oxy verbindung als eine braune Masse aus, die durch Lösen in Natron Fällen mit Kohlensäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, aber erst durch Kochen mit Thierkohle — allerdings unter erheblichem Verlust — völlig weiss wurde. Das so erhaltene, noch nicht beschriebene Keton stellt glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 116° dar, ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in heissem Wasser schwerer und in kaltem Wasser kaum löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{10}O_2$
C	78.53	78.79 pCt.
H	5.40	5.05 »

In alkoholischer Lösung reagirt es beim mehrstündigen Stehen mit Hydroxylamin bei Zimmer-Temperatur nur theilweise, vollständig erst nach zweistündigem Kochen. Durch Verdünnen mit Wasser und Ausfällen mit Kohlensäure erhält man zuerst eine ölige Fällung; dieselbe erstarrt nach einigen Stunden und schmilzt, aus Benzol umkrystallisirt, bei 75—76°.

[1]) Diese Berichte XVIII, 2101.

Dieses so erhaltene Product ist vollständig einheitlich; es hat ich somit unter diesen Bedingungen aus dem *m*-Oxyketon nur ein inziges Oxim gebildet. Dasselbe ist wegen der Analogie mit der ntsprechenden Paraverbindung das Synoxim und werde daher erst nach dem Antioxim behandelt. Dieses letztere erhält man, ebenfalls wie in der Parareihe, aus dem freien Synoxim durch langsames Erhitzen auf 80—90°.

Anti-*m*-Oxybenzophenonoxim,

$$(m).HO.C_6H_4-\underset{\underset{\displaystyle N-OH}{\|}}{C}-C_6H_5$$

ist in Alkohol, Chloroform und Aether äusserst leicht, in Benzol etwas weniger löslich; es scheidet sich beim Verdünnen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser zuerst als ein durchsichtiges Oel aus, das nach einiger Zeit zu feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 126° erstarrt.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$
N	6.45	6.57 pCt.

Syn-*m*-Oxybenzophenonoxim,

$$(m).HO.C_6H_4-\underset{\underset{\displaystyle HO-N}{\|}}{C}-C_6H_5$$

Dieses in heisser alkalischer Lösung ausschliesslich gebildete und darum in alkalischer Lösung beständigere Stereoisomere ist dem Antioxim hinsichtlich der Löslichkeit und des Aussehens sehr ähnlich, schmilzt dagegen, wie früher erwähnt, schon bei 76° unter Uebergang in das Anti-Isomere.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$
N	6.65	6.57 pCt.

Die gegenseitigen Umwandlungen dieser beiden isomeren Meta-Oxyoxime vollziehen sich genau wie die der entsprechenden Oxime der Parareihe: das hochschmelzende Oxim geht durch Kochen in alkalischer Lösung in das niedrigschmelzende Oxim über und das Umgekehrte erfolgt beim Erhitzen oder durch gasförmige Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Man darf daraus wohl schliessen, dass auch hier das hochschmelzende Oxim die Anticonfiguration, das niedrigschmelzende die Synconfiguration besitzt.

B. Untersuchungen in der Orthoreihe.

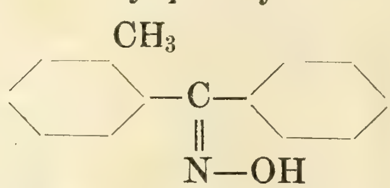
Dieselben mussten, zwar nicht wegen Mangels an Interesse, sondern nur wegen Mangels an Zeit, vorläufig beschränkt bleiben auf die Kenntniss des Einflusses des einfachsten und gegenüber einer

eventuellen Einwirkung des benachbarten Oximhydroxyls indifferenteste Radicals, des Methyls. Derselbe wurde unter den verschiedenste Bedingungen geprüft, nämlich erstens am Verhalten zwei einfac ortho-methylirter Ketone, des einfach methylirten *o*-Tolylphenylketon und des Xylylphenylketons, zweitens an dem eines zweifach symme trisch *o*-methylirten Ketons, des *o*-Tolylxylylketons, und drittens a dem eines zweifach asymmetrisch *o*-methylirten Ketons, des Mesityl phenylketons.

8. Verhalten des *o*-Tolylphenylketons gegen Hydroxylamin.

o-Tolylphenylketon, bereits von Ador und Rilliet[1]) beschrieben wurde nach Goldschmidt und Stöcker[2]) durch Condensation vo Benzol mit *o*-Toluylsäurechlorid und Aluminiumchlorid gewonnen un die hierzu nöthige *o*-Toluylsäure aus *o*-Toluidin nach Sandmeye erhalten. Das in guter Ausbeute entstandene Keton siedete unte 735 mm Druck bei 312—315°.

Anti-*o*-tolylphenylketoxim,



Wird die alkoholische Lösung des Ketons mit einem Ueberschuss von alkalischem Hydroxylamin etwa zehn Tage stehen gelassen, hierauf mit Wasser verdünnt und schwach angesäuert, so fällt ein bald krystallinisch erstarrendes Oxim aus, welches, durch Waschen mit etwas Petroläther von anhaftendem, unverändertem Keton befreit, bereits ohne weitere Reinigung bei 102 — 104°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren scharf und constant bei 105° schmolz und demzufolge einheitlich war.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$
N	6.59	6.63 pCt.

Das Acetylderivat

bleibt nach dem Auflösen in Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid und Verdunsten über Natron als ein dicker Syrup zurück, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, aber beim Behandeln mit Soda das ursprüngliche Oxim vom Schmelzpunkt 105° zurückbildete.

---

[1]) Diese Berichte XII, 2301.

[2]) Diese Berichte XXIV, 2805.

Dieses unter diesen Bedingungen einzig entstandene Oxim besitzt, wie zu erwarten, die Antistellung zwischen dem Hydroxyl und dem o-Methyl; denn durch die

Einwirkung von Phosphorpentachlorid

und Wasser entsteht reines

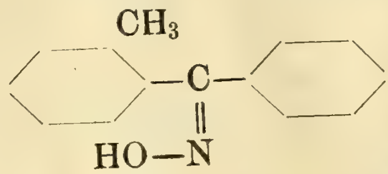
o-Toluylanilid, $CH_3 . C_6H_4 . CO—NH . C_6H_5$,

welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei 125° schmolz und in *o*-Toluylsäure und Anilin gespalten wurde. Die Säure zeigte den Schmelzpunkt 102°, das Acetanilid den Schmelzpunkt 112°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$
N	6.49	6.63 pCt.

Syn-*o*-tolylphenylketoxim



entsteht unter den von mir eingehaltenen Bedingungen, d. i. bei gewöhnlicher Temperatur, nicht. Dagegen hat Stöcker[1]), worauf Hr. Professor Goldschmid freundlichst aufmerksam machte, aus demselben Keton durch Oximirung in kochender, alkalischer Lösung ein Product von unscharfem Schmelzpunkt 95—98° erhalten, welches bei der Reduction zu *o*-Homobenzhydrylamin in Eisessiglösung als Nebenproduct auch ein Säureanilid von unscharfem Schmelzpunkt, also wohl vielmehr ein Gemenge von Säureaniliden, erzeugte.

Die Vermuthung, dieses Verhalten darauf zurückzuführen, dass bei höherer Temperatur eine kleine Menge dieses zweiten stereoisomeren Oxims entstanden war, hat sich in der That bestätigt. Kocht man das Orthomethylbenzophenon zehn Stunden lang mit stark alkalischer Hydroxylaminlösung, so entsteht durch Essigsäure eine ganz unscharf schmelzende Fällung, in welcher durch Fractioniren aus Alkohollösung durch Wasser neben viel (etwa 80 pCt.) Antioxim auch eine kleine Menge (etwa 20 pCt.) eines viel niedriger, nämlich bei 69°, schmelzenden Isomeren isolirt werden konnte; dasselbe war im Uebrigen dem oben beschriebenen Oxim äusserst ähnlich und besass auch dieselbe Zusammensetzung:

	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$	Gefunden
N	6.63	6.49 pCt.

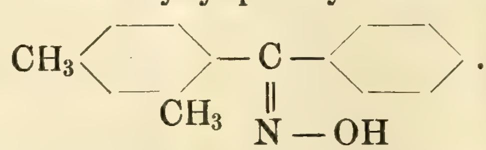
stellte also das Syn-*o*-methylbenzophenonoxim dar.

[1]) Dissertation, Zürich 1891 und Berichte XXIV, 2805.

9. Verhalten des Xylylphenylketons gegen Hydroxylamin.

Dieses dimethylirte Benzophenon, welches sich von dem soeben behandelten nur durch den Eintritt eines zweiten Methyls in Parastellung unterscheidet, verhält sich auch gegenüber Hydroxylamin ganz ähnlich. Das nach Elbs[1]) in einer Ausbeute von 75 pCt. erhaltene Keton reagirt erst nach mehrtägigem Stehen vollständig mit alkoholisch alkalischem Hydroxylamin. Beim Ansäuern fällt ein bald erstarrendes Oel aus, aus dem sich durch fractionirtes Fällen aus Eisessig nur ein einziges Oxim in reinem Zustand isoliren liess, obgleich das vom Keton vollständig befreite Rohproduct immer unscharf zwischen 118^0 und 124^0 schmolz. Dagegen wurde durch fractionirtes Fällen aus alkoholischer Lösung mit Wasser eine kleine Menge eines schwerer löslichen Productes neben dem in grösserer Menge vorhandenen, leichter löslichen Isomeren gewonnen. Wie sich später herausstellte, wurde aus Eisessig nur deshalb ausschliesslich das löslichere Oxim erhalten, weil sich in saurer Lösung das weniger lösliche Oxim leicht in das andere umlagert. Auch Stöcker und Goldschmidt[2]) haben bereits das Oxim dieses Ketons, indess nur zu Reductionszwecken, dargestellt und daher nicht auf die Existenz von Stereoisomeren untersucht.

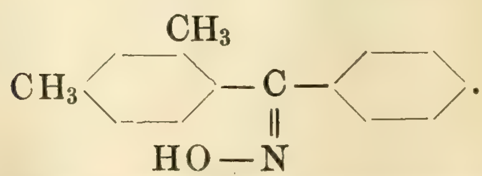
Anti-Xylylphenylketoxim,



Dieses auffallenderweise trotz seiner Zugehörigkeit zur Antireihe niedriger schmelzende Oxim ist das Hauptproduct der Oximirung, und wird, wie soeben erwähnt, ausschliesslich erhalten, wenn man das rohe Oxim in Eisessiglösung längere Zeit erwärmt und dann mit Wasser fällt. Es schmilzt bei 126^0 und krystallisirt in flachen Prismen oder Blättchen, die sich sehr leicht in Eisessig, Aether und Alkohol, weniger leicht in Benzol und fast nicht in Wasser lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$
N	6.43	6.22 pCt.

Syn-Xylylphenylketoxim,



Dasselbe ist eines der wenigen Synalkylbenzophenonoxime, welche höher als die isomeren Antioxime schmelzen, und neben dem Syntolyl-

[1]) Journal für prakt. Chemie [2] 35, 469.

[2]) Diese Berichte XXIV, 2807.

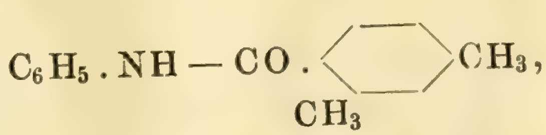
phenyloxim bis jetzt das einzige, in welchem das Hydroxyl und das in *o*-Stellung befindliche Methyl einander benachbart sind. Dasselbe geht, wie erwähnt, selbst in essigsaurer Lösung sehr leicht in das Antioxim über und kann daher nur erhalten werden, wenn man das Rohproduct in Alkohol löst und fractionirt mit Wasser fällt. Es löst sich in Alkohol bedeutend schwerer als das stereoisomere Oxim und krystallisirt daraus in kurzen Prismen, welche von einer Reihe von Domen begrenzt sind und sich schon äusserlich sehr von den flachen, einfachen Prismen des Antioxims unterscheiden. Es schmilzt bei 152°.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$
N	6.26	6.22 pCt.

Das Acetylderivat des antidimethylirten Oxims, in bekannter Weise erhalten, bildet lange, flache Prismen, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 91° schmelzen und sich wieder zu dem ursprünglichen Oxim vom Schmelzpunkt 126° verseifen lassen.

Das Acetylderivat des syndimethylirten Oxims wird trotz der grossen Neigung dieses Oxims, durch Säuren in die Anticonfiguration überzugehen, doch durch Auflösen in kaltem Acetylchlorid und schnelles Verdunsten des Ueberschusses in der Kälte krystallisirt erhalten, schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 103° und bildet beim Verseifen unter guter Kühlung das Synoxim vom Schmelzpunkt 152° zurück. Dagegen geht es beim Erwärmen leicht in die Anticonfiguration über; auch beim langen Stehen in überschüssigem Acetylchlorid entsteht zum Theil das Antiacetylderivat, zum Theil aber auffallenderweise eine beträchtliche Menge Benzoylxylid $C_6H_5 . CO — NH . C_6H_3(CH_3)_2$. Es hat sich hiernach also die Beckmann'sche Umlagerung bereits durch Acetylchlorid oder vielmehr wohl durch die frei gewordene Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur vollzogen.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Antioxim ergiebt in der Wärme wie unter Kühlung fast vollständig *m*-Xyloylanilid

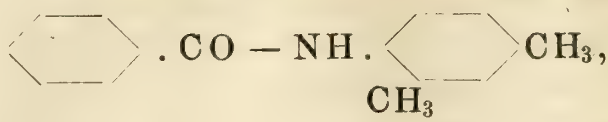


welches bei 139° schmilzt[1]) und in unsymmetrische *m*-Xylylsäure vom Schmelzpunkte 126° und in Anilin gespalten wird.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Synoxim liefert ohne Anwendung von Kühlung ein Gemenge des

[1]) Ador und Meier, diese Berichte XII, 1971.

Xylids der Benzoësäure und des Anilids der Xylylsäure; bei — 20⁰ entsteht indess fast ausschliesslich das normale Umlagerungsproduct, Benzoylxylid[1])

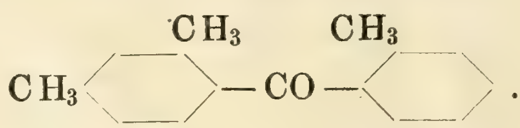


vom Schmelzpunkt 192⁰, spaltbar in Benzoësäure und asymmetrisches Metaxylidin, dessen Acetylderivat bei 129⁰ schmolz.

10. Verhalten des Xylylorthotolylketons gegen Hydroxylamin.

Da das einfachste aromatische Keton, welches an jedem Benzolrest einen Orthosubstituenten besitzt, das Diorthotolylketon, noch nicht bekannt und jedenfalls nur schwer zugänglich ist, so wurde das Verhalten derartiger Ketone studirt am

Xylylorthotolylketon.



Dasselbe ist zwar auch noch nicht beschrieben, entsteht aber leicht durch die übliche Condensation aus Orthotoluylsäurechlorid und Metaxylol. Die Ausbeute an unreinem Keton betrug ca. 60 pCt., von denen drei Viertheile bei 327—330⁰ unter 728 mm Barometerstand übergingen. Das Keton stellt ein dickes, schwach gelb gefärbtes Oel dar, das selbst nach längerer Zeit bei — 15⁰ nicht erstarrt und constant bei 329—330⁰ unter 728 mm Druck siedet.

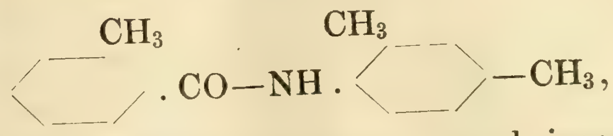
	Ber. für $C_{16}H_{16}O$	Gefunden
H	7.14	7.05 pCt.
C	85.71	85.41 »

Dieses Keton ist gegen Hydroxylamin ausserordentlich indifferent. Selbst bei anhaltendem Kochen in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung wird ein Oxim auch nicht spurenweise gebildet. Erst beim fünfstündigen Erhitzen mit Hydroxylamin im geschlossenen Rohr auf 120⁰ wurden sowohl in saurer wie in alkalischer Lösnng ca. 50—60 pCt. des Ketons in eine feste, krystallinische Masse verwandelt. Weil sich dieselbe aber auffallenderweise weder in Alkalien auflöste, noch nach dem Kochen mit Salzsäure Fehling'sche Lösung reduzirte, so konnte sie nicht ein Oxim, beziehungsweise ein Gemisch zweier Oxime darstellen. Sie erwies sich vielmehr als ein Gemisch zweier Säureanilide, nämlich von Xylyltoluid und von Toluylxylid. Die Bildung derselben

[1]) Hübner, Ann. Chem. Pharm. 209, 319.

kann man sich wohl nur so denken, dass zuerst zwar die beiden Oxime entstanden, aber bei der hohen Temperatur spontan in die Säureanilide umgelagert worden sind. Durch fractionirtes Fällen aus Alkohol wurde das weniger lösliche, noch nicht bekannte

o-Toluylxylid,



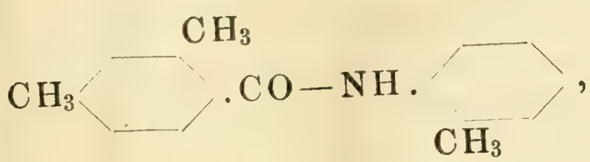
rein erhalten. Es krystallirt in farblosen, anscheinend orthorhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 165° und ergab gespalten Orthotolylsäure vom Schmelzpunkt 102° und Metaxylidin, dessen Acetylderivat bei 129° schmolz.

Analyse:

Ber. für $C_{16}H_{17}NO$		Gefunden
N	5.86	5.99 pCt.

Aus den leichter löslichen Fractionen konnte das isomere

Xyloyltoluid,



zwar nicht rein dargestellt werden; allein seine Anwesenheit wurde erstens dadurch nachgewiesen, dass das Rohproduct dieselbe Zusammensetzung besass wie das reine Toluylxylid:

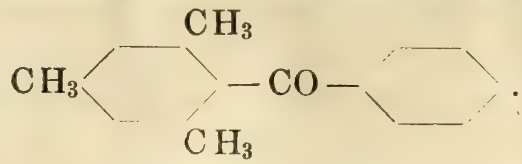
Ber. für $C_{16}H_{17}NO$		Gefunden
N	5.86	6.09 pCt.

und zweitens dadurch, dass dasselbe Rohproduct, durch Salzsäure bei 150° gespalten, aus der in Alkali löslichen Partie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser neben *o*-Toluylsäure die asymmetrische *m*-Xylylsäure, und aus der in Säure löslichen Partie neben *m*-Xylidin *o*-Toluidin als Acetylderivat vom Schmelzpunkt 107° lieferte.

Zwei auf verschiedene Benzolringe vertheilte Ortho-Methylgruppen verhindern also die Bildung der Oxime überhaupt; statt derselben treten wohl in Folge der höheren Reactionstemperatur die structurisomeren Säureanilide auf. Eine ganz ähnliche Erscheinung ist kürzlich in V. Meyer's Laboratorium beobachtet worden [1]). Aus Hydroxylamin und Acetomesitylen entstand nicht das Oxim, sondern dessen Umlagerungsproduct, Acetmesidid.

[1]) Diese Berichte XXIV, 2388.

11. Verhalten des Mesitylphenylketons gegen Hydroxylamin,



Hierdurch sollte der Einfluss zweier an demselben Benzolring befindlicher *o*-Methylgruppen auf die Oximbildung gezeigt werden. Dass beim Kochen mit saurer oder alkalischer Hydroxylaminlösung keine Oxime entstehen, hat bereits A. Hantzsch[1]) erwähnt; aber auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120°, also unter denselben Bedingungen, unter welchen das vorher besprochene Keton wenigstens das Gemisch isomerer Säureanilide erzeugt, war nicht die geringste Einwirkung zu constatiren; das Keton blieb völlig unverändert. Somit verhindern zwei an demselben Benzolring befindliche *o*-Methylgruppen nicht nur die Bildung von Oximen, sondern überhaupt die Reaction mit Hydroxylamin.

Allgemeine Ergebnisse der Untersuchung.

I. Einfluss der Natur bezw. Constitution substituirender Radicale auf die Configuration aromatischer Ketoxime.

1. Die schon vorher bekannte abstossende Wirkung der Alkoholradicale auf das Oximhydroxyl zeigt sich auch bei allen alkylirten Oximen des Benzophenons. Ueberall ist das Synalkyloxim gegenüber dem Antialkyloxim unbegünstigt; es ist also:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - C_6H_4(C_nH_{2n+1}) \\ \| \\ N - OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 - C - C_6H_4(C_nH_{2n+1}) \\ \| \\ HO - N \end{array}$$

Syn-Alkylbenzophenonoxim labil — Anti-Alkylbenzophenonoxim stabil.

Dabei treten aber, je nach der Grösse und Constitution der Alkoholradicale, bemerkenswerthe Unterschiede auf:

a) Einfluss der Grösse des Alkoholradicals: Wie sogleich kurz gezeigt werden wird, ist das synmethylirte Benzophenonoxim (Tolylphenylketoxim), bezw. seine Derivate labiler als das äthylirte, und dieses wieder labiler als das normalpropylirte Oxim, bezw. seine Derivate. Methyl hat also die stärkste, Aethyl eine geringere und Normalpropyl die schwächste Wirkung auf das Hydroxyl. Die abstossende Wirkung des Alkoholradicals auf das Hydroxyl nimmt also mit wachsender Grösse des Radicals ab, oder, was dasselbe bedeutet, mit wachsender Entfernung der Methylgruppe vom Hydroxyl.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2772.

Dies ergiebt sich aus folgenden Thatsachen:

Syn-Methylbenzophenonoxim

$$\begin{array}{c} CH_3 . C_6H_4 - C - C_6H_5 \\ \| \\ HO - N \end{array}$$

ist so labil, dass bekanntlich seine Existenz von einer Seite übersehen wurde; besonders sein Acetylderivat ist so unbeständig, dass es kaum isolirt werden kann, sondern langsam freiwillig in das Antiacetat übergeht. Auch liefert dieses Synoxim bei der Beckmann'schen Umlagerung selbst bei — 20° ein Gemisch der zwei structurverschiedenen Anilide; d. i., es hat sich unter den Reactionsbedingungen ebenfalls zum Theil in die Anticonfiguration umgewandelt.

Syn-Aethylbenzophenonoxim,

$$\begin{array}{c} CH_3 . CH_2 . C_6H_4 - C - C_6H_5 \\ \| \\ HO - N, \end{array}$$

ist schon bedeutend beständiger. Sein Acetat lässt sich in der Kälte isoliren und bei der Beckmann'schen Umlagerung giebt es, wenigstens bei niedriger Temperatur, glatt das normale Product, nämlich das *p*-Aethylanilid der Benzoësäure. Immerhin geht es auch noch ziemlich leicht in die Antiform über, so z. B. durch Erwärmen seines Acetates in verschiedenen Lösungsmitteln.

Syn-Normalpropylbenzophenonoxim,

$$\begin{array}{c} CH_3 . CH_2 . CH_2 . C_6H_4 - C - C_6H_5 \\ \| \\ HO - N \end{array},$$

ist sehr stabil. Es lässt sich nicht durch trockene Salzsäure oder kaltes Acetylchlorid, auch nicht durch Erhitzen seines Acetats in indifferenten Lösungsmitteln, sondern nur durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in das Antioximacetat überführen. Auch durch die Beckmann'sche Umlagerung giebt es, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig und glatt das entsprechende Säureanilid.

b) Der Einfluss der **Constitution** der Alkoholradicale auf die Configuration ergiebt sich aus dem Vergleich zwischen den Oximen der Normalpropyl- und der Isopropylreihe. Er äussert sich gleichfalls entsprechend den eben angeführten Thatsachen.

Das Syn-Isopropylbenzophenonoxim ist weniger beständig als das normalpropylirte; ja auch als das äthylirte Oxim von derselben Configuration.

Das Syn-Isopropyloxim wird durch die Beckmann'sche Umlagerung selbst bei sehr niedriger Temperatur stets nur in ein Ge-

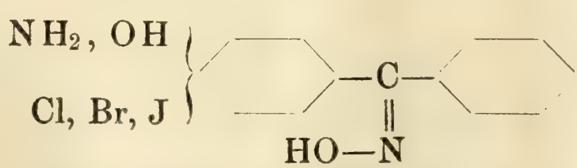
misch zweier Säureanilide, genau wie das Syn-Methyloxim, umgewandelt; auch sein Acetat geht fast ebenso leicht in das des Antioxims über. Man hat also:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5-\underset{\underset{N-OH}{\parallel}}{C}-C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,CH_3 \\ \qquad\qquad \text{und} \\ C_6H_5-\underset{\underset{N-OH}{\parallel}}{C}-C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_3 \end{array}\right\} \begin{array}{c}\text{stabiler}\\ \text{als}\end{array}\; C_6H_5-\underset{\underset{N-OH}{\parallel}}{C}-C_6H_4\,.\,CH\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{array}$$

d. i., das am kräftigsten abstossend wirkende Methyl ist in den ersteren Oximen nur einmal enthalten und beim Normalpropylderivat ausserdem noch entfernter vom Oximhydroxyl; im Isopropyloxim tritt es aber zweimal und in geringerer Entfernung vom Oximhydroxyl als beim Normalpropyloxim auf und bewirkt daher die grössere Labilität der Isopropylreihe.

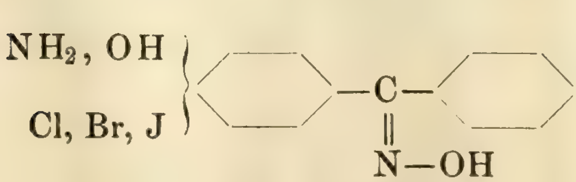
Man wird dies wohl dahin verallgemeinern können, dass überhaupt ein **normales** Alkoholradical eine geringere abstossende Wirkung auf das Oximhydroxyl als ein **Iso**-Alkoholradical ausübt, oder umgekehrt, dass die abstossende Kraft eines Alkyls um so grösser ist, je mehr Methylgruppen dasselbe enthält und je näher sich dieselben dem Hydroxyl befinden.

2. Der Einfluss anderer, ebenfalls in *p*-Stellung befindlicher Gruppen auf die Configuration der aromatischen Ketoxime ist dem der Alkyle insofern ähnlich, als bisher überall (allerdings mit der einzigen Ausnahme des Methoxyls) der eingeführte Substituent der Nachbarstellung des Oximhydroxyls ebenfalls nicht günstig ist. Dies ergiebt sich aus der schon früher bekannten Labilität der Syn-Chlor-, Brom- und Jodbenzophenonoxime, sowie aus der von mir ebenfalls aufgefundenen Labilität der Syn-Amido- und Oxybenzophenonoxime. Halogene, Wasser- und Ammoniakreste sind also, gleich wie die Alkoholradicale, der Nachbarstellung des Oximhydroxyls nicht günstig, und man hat danach, wie bei den Alkylsubstitutionsproducten:



labil

und



stabil.

Hierbei müssen jedoch noch einige allgemeine Bemerkungen über die Stabilität und Labilität der Oxime gemacht werden. Wenn man die eine Configuration, z. B.

```
 X—C—Y
    ‖
HO—N
```

als stabil, die andere

```
X—C—Y
   ‖
   N—OH
```

als labil bezeichnet, so ist diese Auffassung in sehr vielen, vielleicht in den meisten Fällen gewiss richtig; kann doch die Existenz vieler Oxime in nur einer Modification auch so aufgefasst werden, dass die derselben entsprechende Configuration unendlich stabil ist gegenüber der zwar denkbaren, aber eben unendlich labilen zweiten Configuration. Indess, wenn die zwei Stereoisomeren existiren, so lässt sich, gewissermaassen als anderes Extrem, auch annehmen, dass dieselben bisweilen nahezu gleich beständig sind, oder richtiger, dass es von physikalischen oder chemischen Bedingungen abhängt, welches der beiden Stereoisomeren sich stabil und welches sich labil zeigt. Durch Aenderung der äusseren Zustände oder durch chemische Einflüsse kann bisweilen die sogenannte stabile Configuration zur labilen werden und umgekehrt. Dadurch wird die Bezeichnung als »labile« und »stabile« Form bisweilen nur relativ.

Derartiges lässt sich, obgleich nur in geringem Maasse, bereits bei den alkylirten Benzophenonoximen beobachten. Hier ist zwar unter allen Umständen die Antistellung zwischen Alkyl und Oximhydroxyl bevorzugt, aber doch bei den freien Oximen und in saurer Lösung in viel höherem Grade als in alkalischer Lösung; denn durch Alkali kann das »stabilere« Antioxim zum Theil in das »labilere« Synoxim umgewandelt werden. Das ist bereits bei den Oximen des Aethylbenzophenons bemerkt worden.

Derartige Verhältnisse treten noch deutlicher bei den Oximen der Halogenbenzophenone und in grösster Schärfe bei denen der Oxybenzophenone hervor. Hier können zwar die höher schmelzenden Oxime auch als stabil bezeichnet werden, aber diese Bezeichnung gilt nur unter der freilich fast selbstverständlichen Bedingung, dass es sich um die Existenz in freiem Zustande oder in saurer Lösung handelt. In alkalischer Lösung kehren sich die Verhältnisse gerade um; hier sind die in saurer Lösung und in freiem Zustande labilen Synoxime stabil, so dass man durch Alkali die Anti- in die Syn-Oxime ebenso leicht und vollständig umwandeln kann, als wie das Umgekehrte durch Säure oder durch Erhitzen möglich ist.

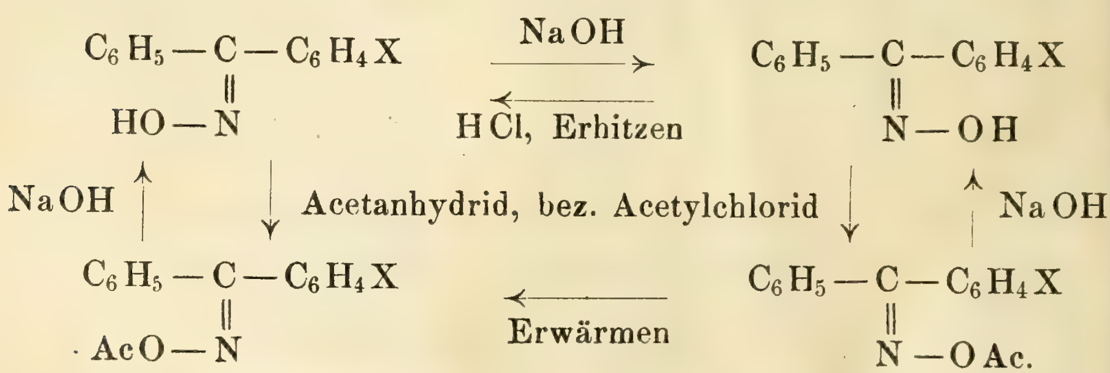
Wie die freien Oxybenzophenonoxime verhalten sich daher au[c]
diejenigen Derivate, in denen der Hydroxylwasserstoff durch e[in]
negatives Radical (z. B. Acetyl) ersetzt ist; man hat

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 - C - C_6H_4 . OH & \qquad & C_6H_5 - C - C_6H_4 . OH \\ \quad \| & & \| \\ \bar{X}O - N & & N - O\bar{X} \\ \text{stabil} & & \text{labil;} \end{array}$$

aber diejenigen Derivate, in denen der Hydroxylwasserstoff durch ei[n]
positives Radical (z. B. Natrium) ersetzt ist, zeigen gerade entgegen
gesetzte Verhältnisse:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 - C - C_6H_4 . OH & \qquad & C_6H_5 - C - C_6H_4 . OH \\ \quad \| & & \| \\ \overset{+}{X}O - N & & N - O\overset{+}{X} \\ \text{labil} & & \text{stabil.} \end{array}$$

Im Sinne dieser Verhältnisse über Stabilität und Labilität de[r]
aromatischen Ketoxime erklärt sich auch die folgende Tabelle, welch[e]
im Allgemeinen die gegenseitigen Beziehungen und Um-
wandlungen aller substituirten Benzophenonoxime zeigt:



Dass specielle Abweichungen, bedingt durch die Natur der Radi-
cale, vorhanden sind, geht aus den oben angegebenen Details natürlich
hervor. Besonders hervorzuheben ist indess, dass auch die Leich-
tigkeit, mit der sich die Stereoisomeren gegenseitig in
einander überführen lassen, von der Natur der Radicale
abhängt. Die synalkylirten Benzophenonoxime, und selbst das
labilste derselben, das Syntolylphenylketoxim, verwandeln sich nicht
an sich, sondern nur in Form ihrer Acetate, die Synhalogenoxime
bereits durch Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt und die Synoxyoxime
nicht nur dadurch, sondern auch durch Salzsäure bei gewöhnlicher
Temperatur in die antisubstituirten Formen; aber auch umgekehrt
sind durch die Einwirkung des Alkalis die antialkylirten Benzophe-
nonoxime nur schwierig und unvollständig, aber die Antioxybenzo-
phenonoxime leicht und vollständig in die entsprechenden Synoxime
überzuführen, während wahrscheinlich die Antihalogenoxime auch hier

eine vermittelnde Stellung einnehmen dürften. An diesen Erscheinungen tritt also die bekannte hemmende Wirkung der Alkoholradicale und die ebenso bekannte beschleunigende Wirkung des Sauerstoffs auf die Reactionsgeschwindigkeit, beziehungsweise Beweglichkeit der Moleküle, in einer neuen Form zu Tage.

II. Einfluss der Stellung substituirender Radicale auf die Configuration aromatischer Ketoxime.

1. Der Einfluss der Para- und der Meta-Stellung ist kaum bedeutend; dies ergiebt sich eben daraus, dass sich sowohl die *p*- und *m*-Chlor- (und Brom-) Benzophenonoxime, als auch die *p*- und *m*-Oxybenzophenonoxime im Wesentlichen gleich verhalten, dass also die specifische Wirkung eines und desselben Radicals sich fast gar nicht ändert, bezw. unabhängig davon ist, ob dieses Radical ein *p*- oder ein *m*-Wasserstoffatom substituirt.

m- und *p*-Substituenten beeinflussen also die Configuration nur wenig und fast in dem gleichen Sinne; immerhin scheint dasselbe Radical in *m*-Stellung eher etwas kräftiger zu wirken als in *p*-Stellung; denn, wie A. Hantzsch fand, reagirt wohl das Syn-*p*-chlorbenzophenonoxim bei der Beckmann-schen Umlagerung glatt, nicht aber die gleich configurirte *m*-Verbindung; das Syn-*m*-oxim ist also labiler als das Syn-*p*-oxim, oder das Chlor hat in *m*-Stellung eine grössere Neigung, das Hydroxyl von sich abzustossen, als in *p*-Stellung.

Ebenso spricht hierfür die von mir gefundene Thatsache, dass bei der Oximbildung aus Meta-oxyketon in alkalischer Lösung nur das in alkalischer Lösung begünstigte Synoxim, aus Para-Oxyketon unter denselben Bedingungen auch etwas des hierbei unbegünstigten Antioxims entsteht.

Der Einfluss der Ortho-Stellung ist dagegen, wie schon hervorgehoben, sehr bedeutend. Das Studium ist zwar auf das Verhalten der *o*-methylirten Benzophenone gegen Hydroxylamin beschränkt geblieben, hat aber, wie zu erwarten, ergeben, dass eine Methylgruppe in *o*-Stellung nicht nur, wie bereits in *p*-Stellung, das Oximhydroxyl von sich abstösst, sondern dass sie diese abstossende Wirkung in Folge ihrer grösseren Nähe viel energischer geltend macht.

Dabei ist es indess zu beachten, dass das Syn-*o*-tolylphenyl- und das Synxylylphenylketoxim zwar sehr unbeständig sind, aber doch noch als fassbare Isomere bestehen. Der *o*-Substituent verhindert also im Molekül des Benzophenonoxims nicht die

stereoisomere Form mit Nachbarstellung des Hydroxy und des substituirten Phenyls völlig; er macht nur d Configuration sehr labil (so dass sie z. B. bereits durch Essi säure in die Antiform umgelagert wird). Es existiren also zw keine stereoisomeren *o*-substituirten Aldoxime, wohl ab die beiden stereoisomeren *o*-substituirten Ketoxime. Aeh liches zeigt sich nach einer kürzlich veröffentlichten Arbeit v Auwers[1]) bezüglich einer in *o*-Stellung befindlichen Amidogrupp Während nur ein einziges Oxim des *o*-Amidoacetophenons erhalte wurde, bestehen die zwei stereoisomeren Oxime des *o*-Amidobenz phenons.

Wahrscheinlich existiren zwei stereoisomere *o*-substituirte Benz phenonoxime und nur ein einziges *o*-substituirtes Benzaldoxim au dem Grunde, weil bekanntlich überhaupt die stereoisomeren Aldoxim viel leichter in einander übergehen, d. i. ihre Configuration ändern als die stereoisomeren Ketoxime. So wird auch ein *o*-Substituen bei den ersteren nur einen sehr geringen, bei den letzteren aber eine grösseren Widerstand zu überwinden haben, um die von ihm erstrebt Configuration herzustellen.

Wird dagegen, wie das Verhalten des Xylyl-*o*-tolylketons zeigt an beiden Benzolresten je ein *o*-Methyl eingeführt, so ist der Wider stand gegen die Bildung von Oximen überhaupt so bedeutend, das dieselben gar nicht gefasst werden können, sondern dass statt ihrer unter spontaner Umlagerung, die zwei isomeren Säureanilide entstehen Schliesslich steigert sich durch Einsetzung zweier *o*-Methyle an ei und demselben Benzolrest des Benzophenons diese merkwürdige Ab neigung so sehr, dass derartige Ketone (Mesitylmethylketon) sich unte keinen Umständen mit Hydroxylamin umsetzen, trotzdem man dies Reaction bekanntlich bisher mit Recht als eine der für Ketone cha rakteristischsten angesehen hat.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 2373.

643. W. Lossen: Zur Constitution der Hydroxamsäuren.

(Eingegangen am 4. December.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.]

Aus den im 17. Heft dieses Jahrganges, S. 3447 und 3453, ent-altenen Mittheilungen von Tiemann ersehe ich, dass zwischen ihm nd mir keine Meinungsverschiedenheit mehr besteht in Bezug auf asjenige, was als thatsächlich festgestellt betrachtet werden kann. 'iemann giebt zu, dass die Entstehung einer mit dem benzhydroxam-auren Aethyl metameren Verbindung bei Einwirkung von salpetriger ;äure auf Benzenylamidoximäthyläther bis jetzt nicht erwiesen ist, owie dass kein Grund vorliegt, die aus α- und β-Aethylbenz-ydroxamsäure durch Aethylirung entstehenden Verbindungen für ver-chieden von einander zu halten.

Noch nicht einig sind wir über die Structurformel der Benz-ıydroxamsäure und ihres Aethyläthers. Ich bin der Ansicht, dass lie Formeln dazu da sind, um das chemische Verhalten der Verbin-lungen auszudrücken und dass an einer Formel um so weniger aus-zusetzen ist, je einfacher und ungezwungener sie diesen Zweck erfüllt. Damit der Leser sich selbst ein Urtheil darüber bilden kann, wie weit die von mir gebrauchten Formeln zweckmässig sind, stelle ich die folgenden Reactionsgleichungen zusammen, in welchen die Verbin-dungen vorkommen, bezüglich deren Structurformeln Tiemann und ich verschiedener Meinung sind:

$$C_6H_5C\begin{matrix} /\!\!/ NOH \\ \diagdown OH \end{matrix} + KOH + C_2H_5J = C_6H_5C\begin{matrix} /\!\!/ NOC_2H_5 \\ OH \end{matrix} + KJ + H_2O$$

$$C_6H_5C\begin{matrix} NOC_2H_5 \\ \diagdown OH \end{matrix} + KOH + C_2H_5J = C_6H_5C\begin{matrix} /\!\!/ NOC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + KJ + H_2O$$

$$C_6H_5C\begin{matrix} /\!\!/ NOC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + HCl = C_6H_5C\begin{matrix} NOC_2H_5 \\ \diagdown OH \end{matrix} + C_2H_5Cl$$

$$C_6H_5C\begin{matrix} NOH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + HCl = C_6H_5C\begin{matrix} /\!\!/ NOH \\ \diagdown OH \end{matrix} + C_2H_5Cl$$

$$C_6H_5C\begin{matrix} /\!\!/ NO(CO\,.\,C_6H_5) \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + HCl = C_6H_5C\begin{matrix} NO(CO\,.\,C_6H_5) \\ \diagdown OH \end{matrix} + C_2H_5Cl$$

$$C_6H_5C\begin{matrix} NOC_2H_5 \\ \diagdown O(CO\,.\,C_6H_5) \end{matrix} + 2\,KOH = C_6H_5\,.\,C\begin{matrix} /\!\!/ NOC_2H_5 \\ \diagdown OK \end{matrix}$$
$$+ C_6H_5\,.\,COOK + H_2O$$

$$C_6H_5C\begin{matrix} /\!\!/ NOC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + KOH = C_6H_5C\begin{matrix} NOC_2H_5 \\ \diagdown OK \end{matrix} + C_2H_5\,.\,OH.$$

Keine von diesen Umsetzungen hat etwas Auffälliges; bei alle findet ein einfacher Austausch von Atomen oder Radicalen in häuf beobachteter Weise statt.

Tiemann nimmt dagegen an, dass in der Mehrzahl der ange führten Fälle bei der Bildung eines der entstehenden Producte ein Atomumlagerung stattfindet. Nach seiner Auffassung sind die er wähnten Reactionen in folgender Weise zu formuliren:

$$C_6H_5CO.NH.OH + KOH + C_2H_5J = C_6H_5CO.NH.OC_2H_5 + KJ + H_2O$$

$$C_6H_5CO.NH.OC_2H_5 + KOH + C_2H_5J = C_6H_5.C\Big\langle\begin{matrix} NOC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + KJ + H_2O$$

$$C_6H_5C\Big\langle\begin{matrix} NOC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + HCl = C_6H_5.CO.NH.OC_2H_5 + C_2H_5Cl$$

$$C_6H_5C\Big\langle\begin{matrix} NOH \\ OC_2H_5 \end{matrix} + HCl = C_6H_5.CO.NH.OH + C_2H_5Cl$$

$$C_6H_5C\Big\langle\begin{matrix} NO(CO.C_6H_5) \\ OC_2H_5 \end{matrix} + HCl = C_6H_5.CO.NH.O(CO.C_6H_5) + C_2H_5Cl$$

$$C_6H_5C\Big\langle\begin{matrix} NOC_2H_5 \\ O(CO.C_6H_5) \end{matrix} + 2\,KOH = C_6H_5CO.NK.OC_2H_5 + C_6H_5COOK + H_2O$$

$$C_6H_5C\Big\langle\begin{matrix} NOC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + KOH = C_6H_5CO.NK.OC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Es kann sein, dass ich die beiden letzten Gleichungen nicht in Tiemann's Sinne formulirt habe; in seiner Abhandlung finde ich keine Angabe darüber, ob er der Kaliumverbindung des Benzhydroxamsäureäthers die Formel:

$$C_6H_5CO.NK.OC_2H_5 \quad \text{oder} \quad C_6H_5C\Big\langle\begin{matrix} NOC_2H_5 \\ OK \end{matrix}$$

beilegt. Ich habe das Erstere angenommen; giebt Tiemann der Verbindung die letztere Formel, so kommen in den beiden zuletzt aufgeführten Gleichungen Atomverschiebungen nicht vor. Tiemann muss aber dann jedesmal eine solche annehmen, so oft die Säure $C_6H_5CO.NH.OH$ in ihr Kaliumsalz übergeht und so oft sie aus demselben abgeschieden wird.

Ich hielt es nicht für nöthig, die Zahl der angeführten Beispiele u vermehren, zumal da ich schon früher [1]) auf ähnliche hingewiesen abe. Besonders hervorheben muss ich indessen, dass die Auswahl ler angeführten Reactionen das Resultat der vorstehenden Erörterung lurchaus nicht beeinflusst. Man kann nicht eine ähnliche Zusammentellung von Umsetzungsgleichungen machen, bei welchen die von mir evorzugte Benzenylformel die Annahme von Atomumlagerungen nothvendig macht, während die von Tiemann bevorzugte Formel eine latte Umsetzung ergiebt. Deswegen sehe ich auch keine Veranlassung lazu, der Benzhydroxamsäure zwei sogenannte tautomere Formeln eizulegen.

Tiemann legt Gewicht darauf, dass bei Annahme der Benzenylormel die Bildung der Benzhydroxamsäure nicht mehr derjenigen des Benzamids analog erscheint. Darauf habe ich schon früher [2]) geantwortet, dass das Hydroxylamin trotz mancher Aehnlichkeit mit dem Ammoniak doch auch so grosse Verschiedenheit von dem letzteren eigt, dass nicht in jedem Fall eine analoge Wirkung beider Verbinlungen vorausgesetzt werden kann.

Auf die physikalisch verschiedenen Modificationen structuridenischer Hydroxylaminderivate gehe ich hier nicht ein; ich bin damit eschäftigt, die Ergebnisse zahlreicher, den Gegenstand betreffender Beobachtungen zusammenzustellen. Es liegt nahe, auf diese Verbindungen die von V. Meyer, Hantzsch u. A. entwickelten Hypothesen anzuwenden, da alle Benzhydroxamsäurederivate nach meiner Auffassung als asymmetrische Oxime betrachtet werden können. Wie weit stereochemische Betrachtungen die Verschiedenheit der genannten Körper erklären können, will ich erst nach Darlegung des experimentellen Materials erörtern.

Schliesslich noch ein Wort über die Nomenclatur. Tiemann meint, wenn den Hydroxamsäuren die Formel $RC\begin{matrix}/\!\!/ NOH\\ \backslash OH\end{matrix}$ zukäme, würde es angezeigt sein, den Namen Hydroxamsäuren, weil derselbe eine falsche Vorstellung von der Constitution dieser Verbindungen erwecke, in Hydroximsäuren umzuändern.

Ueber diese Aenderung liesse sich reden, wenn die Säuren heute zu benennen wären. Da sie aber ihren Namen schon länger als 20 Jahre führen, würde eine Abänderung zur Folge haben, dass jeder, der sich in der Literatur über dieselben orientiren will, sich der Namensänderung erinnern oder an dieselbe erinnert werden müsste; das ist kein Vortheil. Abgesehen davon lässt sich der Name

[1]) Diese Berichte XVIII, 1200.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 252, 193.

Hydroxamsäuren ebenso gut rechtfertigen wie die Namen ähnlicher Körperklassen, an deren Aenderung niemand denkt. Wer z. B. als ein Amid nur eine Verbindung gelten lassen wollte, welche das Radical NH_2 enthält, der könnte die Namen Diacetamid und Triacetamid nicht beibehalten, müsste dieselben vielmehr abändern, etwa in Diacetimid und Triacetnitrid. Unter Amiden in weiterem Sinne versteht man aber auch Verbindungen, deren Zusammensetzung dem allgemeinen Schema:

x Mol. Säure + y Mol. Ammoniak — z Mol. Wasser

entspricht; so gebraucht Kekulé das Wort in seinem klassischen Lehrbuche.

In entsprechender Weise bezeichne ich als Hydroxamsäuren Säuren, deren Zusammensetzung dem allgemeinen Schema:

x Mol. Säure + y Mol. Hydroxylamin — z Mol. Wasser

entspricht. Eine solche Bezeichnungsweise hat den Vortheil, dass sie ganz absieht von den wechselnden Ansichten über die Structur der betreffenden Verbindungen.

Ester der Hydroxamsäuren nenne ich diejenigen Verbindungen, welche aus den Salzen derselben durch Austausch von Metall gegen Alkyl entstehen; Alkylhydroxamsäuren dagegen die gleich zusammengesetzten, welche dadurch entstehen, dass ein in den Salzen nicht durch Metall vertretenes Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzt wird. Diese Benennung schliesst sich an die bei Oxysäuren übliche an; benzhydroxamsaures Aethyl verhält sich zu Aethylbenzhydroxamsäure wie milchsaures Aethyl zu Aethylmilchsäure.

---

644. Ferd. Tiemann: Bemerkungen zu der vorstehenden Mittheilung des Hrn. W. Lossen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXX; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

In dem vor wenigen Wochen veröffentlichten Aufsatze [1]), welchen W. Lossen in der vorstehenden Mittheilung bespricht, glaube ich dargethan zu haben, dass keinerlei Grund vorliegt, die Hydroxamsäuren für etwas anderes als im Ammoniakrest hydroxylirte Säureamide von der allgemeinen Formel R . CO . NH . OH zu halten, dass die Eigenschaften der Säureamide, Hydroxamsäuren und anderer im

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3447.

Ammoniakrest substituirter Säureamide wohl Unterschiede zeigen, dass diese Unterschiede aber Gradunterschiede und nicht Artunterschiede sind. Ich habe ferner von Neuem darauf hingewiesen, dass gewisse analog verlaufende Umsetzungen in dieser ganzen Klasse von Verbindungen zu der Annahme von dabei erfolgenden Atomverschiebungen zwingen und dass also die Hydroxamsäuren keineswegs allein die Erscheinung der Tautomerie zeigen.

Dem gegenüber beharrt W. Lossen bei der Ansicht, dass die Hydroxamsäuren sich grundsetzlich verschieden von anderen im Ammoniakrest substituirten Säureamiden und den Säureamiden selbst verhalten, dass die Hydroxamsäuren nach der Formel $R.C\begin{smallmatrix} \diagup N.OH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ zusammengesetzt seien und dass man nicht nöthig habe, die von mir früher [1]) erörterten, tautomeren Umlagerungen bei gewissen Umsetzungen dieser Körper anzunehmen.

Ich vermag in den jüngsten Ausführungen von W. Lossen ebenso wenig wie in der von ihm in Liebig's Annalen [2]) veröffentlichten Abhandlung einen Punkt aufzufinden, welcher gegen die Folgerichtigkeit der bezüglich der Constitution der Hydroxamsäuren von mir gezogenen Schlüsse spricht, und glaube zumal, dass die Frage, ob die Hydroxamsäuren die Erscheinung der Tautomerie zeigen oder nicht, sich durch die Aufstellung chemischer Gleichungen in grösserer oder geringerer Anzahl nicht entscheiden lässt.

Es liegt für mich daher kein Anlass vor, auf alle Einzelheiten der Lossen'schen Mittheilung einzugehen; nur zwei Bemerkungen darin erlaube ich mir noch kurz zu berühren.

W. Lossen führt an, ich gebe zu, dass bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzenylamidoximäthyläther die Entstehung einer mit dem Benzhydroxamsäureäthyläther metameren Verbindung nicht erwiesen ist. Ich bin durchaus dieser Ansicht, und gleichwohl giebt der soeben citirte Satz kein klares Bild von den von mir gemachten Beobachtungen. Ich habe constatirt, dass bei den betreffenden Reactionen wohl eine Ersetzung des Amidrestes des Benzenylamidoximäthers durch Chlor, Brom, sowie einwerthige Reste der salpetrigen Säure und Essigsäure eintritt, dass dagegen eine directe und glatte Ersetzung der Amidogruppe des Benzenylamidoximäthyläthers durch eine Hydroxylgruppe bislang nicht zu erzielen gewesen ist. Wenn man bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzenylamidoxim-

[1]) loc. cit.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 252, 170 und besonders 193.

äthyläther, $C_6H_5C : NOC_2H_5 . NH_2$ Bedingungen innehält, welche die Bildung der soeben genannten Verbindungen ausschliessen, unter denen aber bei anderen amidhaltigen organischen Verbindungen ein glatter Austausch der Amidogruppe gegen die Hydroxylgruppe stattfindet und unter denen der Benzhydroxamsäureäthyläther, $C_6H_5CO . NHOC_2H_5$ zumal noch völlig beständig ist, findet immer unter Stickstoffentwickelung ein Zerfall des Benzenylamidoximäthyläthers in Benzoësäure und Aethoxylamin, und nicht eine Umwandlung desselben in Benzhydroxamsäureäthyläther statt.

Nach meinem Dafürhalten ist aus diesem Befunde mit grosser Wahrscheinlichkeit, wenn auch nicht endgültig beweiskräftig, zu folgern, dass eine Verbindung von der Formel $C_6H_5C : NOC_2H_5 . OH$, in wässeriger Lösung und bei Anwesenheit von Säuren nicht existenzfähig ist. Da der Benzhydroxamsäureäthyläther unter gleichen Bedingungen nicht zersetzt wird, scheint mir auch dieser Umstand dafür zu sprechen, dass demselben die Formel $C_6H_5CO . NHOC_2H_5$ zukommt.

W. Lossen wendet sich ferner gegen den von mir gemachten Vorschlag, diejenigen Abkömmlinge der Hydroxamsäuren, welche unzweifelhaft die Gruppen: NOH oder: NOR enthalten, als das, was sie sind, d. h. als Oximido- bezw. substituirte Oximidoverbindungen zu bezeichnen, und dringt darauf, diese Körper, wie er es bisher gethan hat, substituirte Hydroxamsäuren z. B., die beiden stereoisomeren Verbindungen von der Constitution: $C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NOH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$, α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure zu nennen.

Ich bin der Ansicht, dass auch in der chemischen Nomenclatur Verbesserungen anzustreben sind und dass ein alter Name durch einen neuen ersetzt werden sollte, wenn der letztere die chemische Constitution der in Frage kommenden Substanz klarer und unzweideutiger als der erstere zum Ausdruck bringt.

Ich halte daher meine auf die Nomenclatur der Hydroxamsäuren und ihrer Derivate bezüglichen Vorschläge im vollen Umfange aufrecht.

645. Ferd. Tiemann: Ueber Phenyl-α-oxycrotonsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Eine Substanz, deren weitere Untersuchung nach verschiedenen Richtungen Interesse bietet, ist die von K. U. Matsmoto[1]) zuerst dargestellte und im hiesigen Institut von G. Peine[2]) näher charakterisirte Phenyl-α-oxycrotonsäure, $C_6H_5CH_2.CH:CH.OH.CO_2H$, welche nach dem von Peine angegebenen Verfahren sich aus dem gut krystallisirenden Cyanhydrin des Zimmtaldehyds unschwer in beliebigen Mengen in wohlausgebildeten Krystallen rein erhalten lässt.

A. Pinner[3]) hat aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds Phenylcrotononitrilharnstoff $C_6H_5CH:CH.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{NH.CO.NH_2}$ und Styrylhydantoïn $C_6H_5CH:CH.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-NH}{NH-CO}$ (CO und CO durch | verbunden) dargestellt. Beide Verbindungen, sowie das aus der zuletzt genannten, durch Atomumlagerung leicht erhältliche Styrylpseudohydantoïn $C_6H_5CH:CH.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.NH}{O-C:NH}$ (NH und C durch | verbunden) stehen zu der Phenyl-α-oxycrotonsäure in naher Beziehung und sind von A. Pinner und A. Spilker[4]) genau untersucht worden.

Nach den von R. Fittig und seinen Schülern bei den bekannten Arbeiten über ungesättigte organische Säuren gemachten Erfahrungen muss die Phenyl-α-oxycrotonsäure leicht in ein Oxy-γ-lacton von der Formel:

$$C_6H_5-\underbrace{CH-CH_2-CH.OH-CO}_{O}$$

umzuwandeln sein.

Die Phenylisocrotonsäure $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$ liefert unter Wasserabspaltung α-Naphtol

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{C(OH)=CH},$$

wenn man sie schmilzt und die geschmolzene Masse fünf bis zehn Minuten lang zum Sieden erhitzt.

---

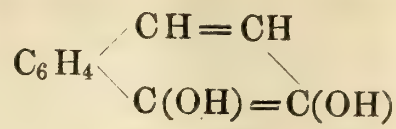
1) Diese Berichte VIII, 1145.

2) Diese Berichte XVII, 2113.

3) Diese Berichte XX, 2354.

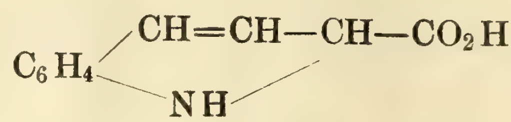
4) Diese Berichte XXII, 685.

Unter ähnlichen Bedingungen sollte die Phenyl-α-oxycrotonsäu- in benachbartes αβ-Dioxynaphtalin

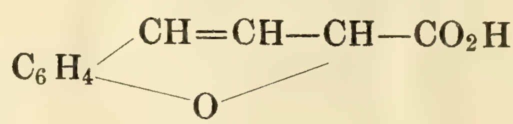


übergehen.

Durch Addition von Bromwasserstoffsäure und Brom sollten au der Phenyl-α-oxycrotonsäure Bromderivate der γ-Phenyl-α-oxybutter säure entstehen und diese durch Austausch des Broms gegen ander Atome und Atomgruppen in eine Anzahl anderer Verbindungen über zuführen sein. Möglicherweise lässt sich die o-Amidophenyl-α-oxy crotonsäure zu Dihydrochinaldinsäure



und die o-Oxyphenyl-α-oxycrotonsäure zu einem Carboxylderivat des Cumarins:



condensiren.

Wenn die doppelte Bindung in der Kohlenstoffseitenkette nach dem Carboxyl zu verschiebbar ist, was R. Fittig[1]) bei ungesättigten Säuren, die allerdings nicht zugleich Oxysäuren sind, in neuerer Zeit vielfach beobachtet hat, so lässt sich aus der Phenyl-α-oxycrotonsäure vielleicht eine α-Ketonsäure von der Formel $C_6H_5CH_2 . CH_2 . CO . CO_2H$ erhalten.

Die Phenyl-α-oxycrotonsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und sollte daher, wie dies für die Mandelsäure bereits nachgewiesen ist[2]), in zwei entgegengesetzt optisch active Modificationen zu zerlegen sein, und ausserdem hat man mit der Möglichkeit zu rechnen, dass die Phenyl-α-oxycrotonsäure wie die Zimmtsäure[3]) in einer maleïnoiden und fumaroïden Form auftritt.

Von diesen Gesichtspunkten aus hat Hr. Dr. J. Biedermann die Untersuchung der Phenyl-α-oxycrotonsäure auf meine Veranlassung seit längerer Zeit wieder aufgenommen. Die Arbeit des Genannten ist noch weit vom Abschlusse entfernt; da aber verschiedene Forscher ähnliche Richtungen verfolgen, habe ich es für angezeigt gehalten, im Interesse einer ungestörten und gründlichen Fortführung dieser

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 82.

[2]) Lewkowitsch, diese Berichte XVI, 1565. 2721.

[3]) Siehe Liebermann, diese Berichte XXIII, 141. 512. 2510.

Untersuchung den derselben zu Grunde liegenden Plan zu skizziren und im Folgenden die dabei bis jetzt mit Sicherheit festgestellten Thatsachen zusammenzufassen. Ueber die Einzelheiten der in Betracht kommenden Versuche wird Hr. Dr. J. Biedermann in einer besonderen Mittheilung berichten.

Die in wohlausgebildeten, bei 115° schmelzenden, weissen Nadeln krystallisirende Phenyl-α-oxycrotonsäure $C_6H_5CH : CH . CH . OH . CO_2H$ ist eine im reinen Zustande sehr beständige Verbindung, welche sich in der Luftleere unzersetzt und unter Atmosphärendruck nahezu unzersetzt destilliren lässt. Peine bereits hat beobachtet, dass bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt die Phenyl-α-oxycrotonsäure ein nach Cumarin riechendes Oel liefert. Dasselbe entsteht indessen nur in sehr geringer Menge, seine Eigenschaften weichen von denen des später beschriebenen Phenyl-α-oxy-γ-butyrolactons sowohl, als des benachbarten αβ-Dioxynaphtalins (αβ-Hydronaphtochinons) ab. Die bisher gemachten Beobachtungen schliessen allerdings nicht aus, dass kleine Mengen der soeben genannten Verbindungen in dem Oele vorhanden sind; die Prüfung desselben auf einzelne Bestandtheile ist vorläufig verschoben worden, um zuerst leichter erhaltbare Umsetzungsproducte der Phenyl-α-oxycrotonsäure näher zu charakterisiren.

Bislang ist es nicht gelungen, die Phenyl-α-oxycrotonsäure durch Wasserstoffzufuhr in die entsprechende γ-Phenyl-α-oxybuttersäure $C_6H_5CH_2CH_2 . CHOH . CO_2H$ überzuführen; unter der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser wird sie, auch wenn man das gebildete Natriumhydrat sorgfältig mit verdünnter Schwefelsäure abstumpft, in die αγ-Phenyldioxybuttersäure $C_6H_5CH . OH . CH_2 . CH . OH . CO_2H$, bezw. nach dem Ansäuern alsbald in das entsprechende Oxylacton

$$\underbrace{C_6H_5 . CH . CH_2 . CH . OH . CO}_{O}$$

umgewandelt.

In der Phenyl-α-oxycrotonsäure ist das doppelt gebundene Kohlenstoffatompaar von der Carboxylgruppe durch CH . OH getrennt; eine schwierige Hydrirung ähnlich constituirter ungesättigter Säuren ist mehrfach, z. B. von Baeyer und Fittig, beobachtet worden und nach ersterem[1]) sind bei ungesättigten Säuren unbekannter Constitution aus einem solchen Verhalten sogar zuverlässige Rückschlüsse auf die Stellung des doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaares im Molekül dieser Körper zu ziehen.

Die Phenyl-α-oxycrotonsäure wird bei kurzem Kochen mit Alkalilauge nicht verändert; dass bei längerer Einwirkung verdünnter Al-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 251, 257.

kalien die Elemente des Wassers unter Bildung von Phenyl-$\alpha\gamma$-dioxybuttersäure aufgenommen werden, geht aus dem bereits mitgetheilten Ergebniss der mit Natriumamalgam und Wasser angestellten Versuche hervor.

Unter den bislang innegehaltenen Bedingungen sind eine Verschiebung der in der Seitenkette vorhandenen doppelten Kohlenstoffbindung und ein Wandern eines labilen Wasserstoffatoms im Sinne der Formeln:

$$C_6H_5CH = CH . CH . OH . CO_2H \rightarrow C_6H_5CH_2 . CH = C . OH . CO_2H$$
$$\rightarrow C_6H_5CH_2 . CH_2 . CO . CO_2H$$

nicht zu constatiren gewesen; weitere Versuche sollen daher angestellt werden, um zu erforschen, ob eine solche Umlagerung unter besonderen Bedingungen, z. B. bei dem Erhitzen der Phenyl-α-oxycrotonsäure mit concentrirtem oder trockenem Alkalihydrat auf eine etwas höhere Temperatur, erfolgt.

Nach R. Fittig[1]) gehen die $\beta\gamma$- ungesättigten Säuren bei dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in das damit isomere γ-Lacton über; es ist bemerkenswerth, dass die Phenyl-α-oxycrotonsäure diese Umwandlung nicht erleidet; selbst nach längerem Kochen ihrer mit Schwefelsäure angesäuerten wässerigen Lösung wurde die Phenyl-α-oxycrotonsäure immer unverändert und zwar beinahe quantitativ wieder gewonnen.

Die Phenyl-α-oxycrotonsäure geht in Berührung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure leicht in die γ-Phenyl-γ-brom-α-oxybuttersäure, $C_6H_5CHBr . CH_2 . CH . OH . CO_2H$ über, welche bei 126° schmilzt und sich genau den von Fittig gemachten Erfahrungen entsprechend leicht durch Kochen mit Wasser oder durch Behandeln mit Sodalösung, ja selbst durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam in das γ-Phenyl-α-oxybutyro-γ-lacton umwandeln lässt. In alkalischer Lösung erfolgt selbst bei vorsichtigster Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi keine Substitution des Broms durch Wasserstoff.

Das direct durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Phenyl-α-oxycrotonsäure oder aus der γ-Phenyl-γ-brom-α-oxybuttersäure auf die soeben erläuterte Weise leicht darstellbare γ-Phenyl-α-oxybutyro-γ-lacton

$$C_6H_3CH . CH_2 . CH . OH . CO$$
$$\text{———}O\text{———}$$

bildet dicke weisse Nadeln, welche bei 39° schmelzen, sich unzersetzt überdestilliren lassen und in jeder Beziehung das bekannte Verhalten

[1]) Diese Berichte XVI, 373.

der γ-Lactone zeigen. Es bietet einiges Interesse, festzustellen, ob dieses Lacton durch Wasserentziehung in ein ungesättigtes Lacton von der Formel:

$$\begin{array}{ccc} & HC = CH & \\ & | \quad\;\; | & \\ C_6H_5\,.\,CH & & CO \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & O & \end{array}$$

umzuwandeln ist; die darauf abzielenden Versuche haben bis jetzt zu keinem Resultat geführt.

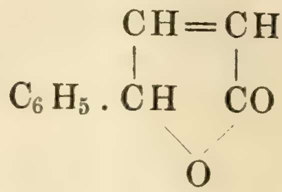
Bei Einwirkung von Phenylhydrazin geht das γ-Phenyl-α-oxybutyro-γ-lacton leicht in das bei 133° schmelzende Phenylhydrazid der Phenyl-$\alpha\gamma$-dioxybuttersäure über, welches nach der Formel $C_6H_5.CH.OH.CH_2.CH.OH.CO.N_2H_2C_6H_5$ zusammengesetzt ist.

Während Bromwasserstoffsäure sich leicht an Phenyl-α-oxycrotonsäure addirt, konnte bislang ein gut charakterisirtes Dibromid dieser Säure nicht erhalten werden. Bei der unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel, wie Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. vorgenommenen Einwirkung trat immer nach einiger Zeit Bromwasserstoffentwickelung ein, und als leicht fassbares Product der Reaction wurde die bei 126° schmelzende γ-Phenyl-γ-brom-α-oxybuttersäure erhalten. Daneben muss ein Bromsubstitutionsproduct der Phenyl-α-oxycrotonsäure entstanden sein. Die Versuche sind nach dieser Richtung nicht fortgesetzt worden, weil nach einer privaten Mittheilung, welche mir Hr. E. Fischer gemacht hat, die Einwirkung von Brom auf die Phenyl-α-oxycrotonsäure zur Zeit im Würzburger Universitäts-Laboratorium eingehend untersucht wird.

Bei dem vorsichtigen Ueberhitzen der geschmolzenen Phenyl-α-oxycrotonsäure bilden sich, wie schon bemerkt, nur geringe Mengen eines cumarinartig riechenden, noch nicht näher untersuchten Oeles. Es wurde daher versucht, ob sich nicht mit besserem Erfolge eine innere Condensation der Phenyl-α-oxycrotonsäure auf anderen Wegen bewirken lasse.

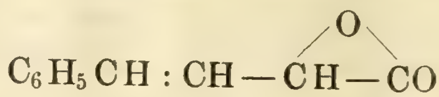
Acetylchlorid führt die Verbindung in ein bei 118° schmelzendes einfaches Acetylderivat von der Formel $C_6H_5CH : CH . CH . O(COCH_3) . CO_2H$ über; im anderen Sinne aber wirkt Essigsäureanhydrid. Dieses spaltet aus der Phenyl-α-oxycrotonsäure ein Molekül Wasser unter Bildung einer wohlcharakterisirten, bei 93° schmelzenden Verbindung ab, welcher, nach den damit angestellten Elementaranalysen und dem mit Hülfe des Beckmann'schen, auf der Siedepunktsverzögerung von Lösungen beruhenden Verfahrens wiederholt bestimmten Molekulargewicht, die einfache Formel $C_{10}H_8O_2$ zukommt. Hr. J. F. Eykmann hat die Güte gehabt, das Molekulargewicht dieser Substanz durch kryoskopische, mit Auflösungen derselben in Stearinsäure

und Phenol ausgeführte Bestimmungen zu controliren und dabei Werthe erhalten, welche ebenfalls auf die soeben angegebene Formel stimmen. Anfangs glaubte ich, dass in dieser Verbindung das bereits erwähnte, hypothetische, ungesättigte γ-Lacton von der Formel

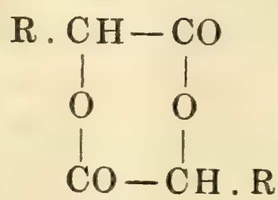


vorliege.

Die zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers unternommenen Versuche haben indessen ergeben, dass derselbe einfach das α-Lacton der Phenyl-α-oxycrotonsäure von der Formel:



ist. Es giebt mithin auch monomolekulare α-Lactone, und ich gebrauche diesen Namen, um Verbindungen der gedachten Art von den Lactiden zu unterscheiden, welche durch Austritt von 2 Molekülen Wasser aus 2 Molekülen einer α-Oxysäure entstehen und denen die allgemeine Formel:



zukommt.

Ein α-Lacton glaubte bereits A. Pinner[1]) vor mehreren Jahren durch Wasserabspaltung aus der Mesitonsäure, welche er nach der Formel: $(CH_3)_2 . C : CH . C \langle {}^{CH_3}_{CO_2H}{}_{OH}$ constituirt annahm, erhalten zu haben. Nach Anschütz und Gillet[2]) wird indessen die Mesitonsäure durch Salpetersäure zu Dimethylmalonsäure oxydirt, welche Umwandlung allerdings mit der obigen Formel nicht im Einklang steht. Anschütz und Gillet stellen daher für die Mesitonsäure die Formel: $(CH_3)_2 . C(CO_2H) . CH_2 . CO . CH_3$, auf und sprechen das von Pinner dargestellte Lacton als α-Dimethyl-γ-angelicalacton $(CH_3)_2 . C . CH : C . CH_3$ (mit C—CO—O—C verbunden) an. Diese Versuche haben mich veranlasst, auch zu erwägen, ob die

[1]) Diese Berichte XV, 579.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **247**, 105.

Phenyl-α-oxycrotonsäure nicht nach der Formel $C_6H_5CH.CH_2.COH$ mit CO_2H (am CH)

zusammengesetzt sein könnte. Die Muttersubstanz der Phenyl-α-oxycrotonsäure, das Cyanhydrin des Zimmtaldehyds, spaltet, unter Regenerirung von Zimmtaldehyd, jedoch ebenso leicht wie die Cyanhydrine anderer Aldehyde Blausäure ab und liefert z. B., wie E. Bornemann[1]) beobachtet hat, beim Erhitzen mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung glatt Zimmtaldoxim. Dieses Verhalten, sowie die bereits erwähnte, von Pinner beschriebene Darstellung von Styrylhydantoïn aus dem Zimmtaldehydcyanhydrin und die überwiegende Mehrzahl der in dieser Mittheilung angeführten Umsetzungen der Phenyl-α-oxycrotonsäure schliessen indessen eine solche Auffassung von der Constitution dieser Verbindung aus.

Das bei 93° schmelzende α-Lacton der Phenyl-α-oxycrotonsäure wird durch Phenylhydrazin in das bei 154° schmelzende Phenylhydrazid der Phenyl-α-oxycrotonsäure umgewandelt, welches sich nach dem Verfahren von E. Fischer[2]), allerdings in weit geringerer Ausbeute, auch durch Erhitzen einer Lösung von Phenyl-α-oxycrotonsäure und Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure erhalten lässt. Anilin führt das α-Lacton in das bei 150° schmelzende Anilid $C_6H_5.CH:CH.CH.OH.CONHC_6H_5$ und Ammoniak in das bei 125° schmelzende Amid $C_6H_5CH:CH.CH.OH.CO.NH_2$ der Phenyl-α-oxycrotonsäure über.

Unter gleichen Bedingungen scheinen übrigens auch andere α-Oxysäuren normale α-Lactone zu geben. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Mandelsäure ist von J. Biedermann ein lackartig eintrocknendes und zur Analyse ungeeignetes Reactionsproduct erhalten worden, aus welchem sich mit gleicher Leichtigkeit die den obigen Derivaten der Phenyl-α-oxycrotonsäure entsprechenden Abkömmlinge der Mandelsäure (Phenylhydrazid, Anilid und Amid) gewinnen lassen.

Das Phenyl-α-oxycrotonsäureamid, $C_6H_5CH:CH.CH.OH.CO.NH_2$, erleidet eine merkwürdige Umwandlung, wenn man es schmilzt oder in wässeriger Lösung einige Zeit erhitzt. Im ersteren Falle entsteht ein blaues Oel; im letzteren Falle färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau uud setzt beim Eindampfen blaue Krystalle ab, welche sich aber von unverändertem Amid nur schwierig trennen lassen. Vielleicht bilden sich die blauen Krystalle, indem innerhalb der ungesättigten Kohlenstoffseitenkette des Phenyl-α-oxycrotonsäureamids eine Condensation, bezw. eine Atomumlagerung stattfindet. Da die Charakterisirung der blauen Krystalle Schwierigkeiten darbot, wurde ver-

[1]) Diese Berichte XIX, 1512.

[2]) Diese Berichte XX, 2735.

sucht, ob sich das Phenylhydrazid und Anilid nicht in analoger Weise umlagern lassen. Allein diese Verbindungen erwiesen sich, einmal gebildet, verhältnissmässig beständig.

Dagegen wurde eine von dem bei 154⁰ schmelzenden Phenyloxycrotonsäurephenylhydrazid,

$$C_6H_5CH:CH.CH.OH.CO.N_2H_2C_6H_5$$

völlig verschiedene Verbindung erhalten, als man äquimolekulare Mengen von Phenyl-α-oxycrotonsäure und Phenylhydrazin etwa sechs Stunden in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzte. Beim Erkalten krystallisirten büschelförmig vereinigte, weisse Nadeln, welche nicht wie das soeben erwähnte Phenylhydrazid bei 154⁰, sondern bereits bei 98⁰ schmolzen. Beide Verbindungen unterscheiden sich auch dadurch von einander, dass die erstere sich bei höherer Temperatur vollständig zersetzt, während die letztere sich unzersetzt übersieden lässt.

Aus den angestellten Elementaranalysen ergab sich, dass der bei 98⁰ schmelzende, sehr stabile Körper aus Phenyl-α-oxycrotonsäure und Phenylhydrazin nach der Gleichung:

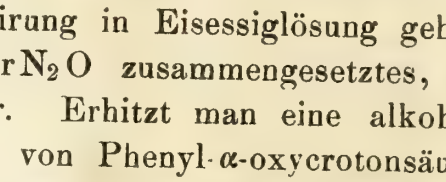
$$C_{10}H_{10}O_3 + C_6H_8N_2 = C_{16}H_{14}N_2O + 2H_2O,$$

entstanden ist und mithin 1 Molekül Wasser weniger als das bei 154⁰ schmelzende Phenylhydrazid enthält.

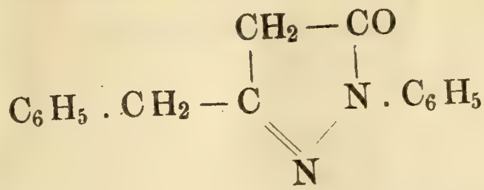
Durch Ermittelung der Siedepunktsverzögerung einer alkoholischen Lösung der bei 98⁰ schmelzenden Substanz nach dem Verfahren von Beckmann wurde festgestellt, dass die Formel $C_{16}H_{14}N_2O$ auch die Molekulargrösse derselben zum Ausdruck bringt.

Durch Bromirung in Eisessiglösung geht sie in ein nach der Formel $C_{16}H_{13}BrN_2O$ zusammengesetztes, bei 145⁰ schmelzendes Bromderivat über. Erhitzt man eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Phenyl-α-oxycrotonsäure und Phenyldydrazin Tage lang zum Sieden, so resultirt ein zweites, erst um 190⁰ schmelzendes Condensationsproduct, welches in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist und nur aus Eisessig umkrystallisirt werden kann. Diese Verbindung ist noch nicht näher untersucht worden.

Wenn man nun versucht, sich von der Constitution der bei 98⁰ schmelzenden, unzersetzt destillirbaren, sehr stabilen Substanz eine Anschauung zu bilden, so bietet sich zuerst die Möglichkeit dar, dass ein in einer ersten Phase gebildetes Condensationsproduct etwa von der Formel:

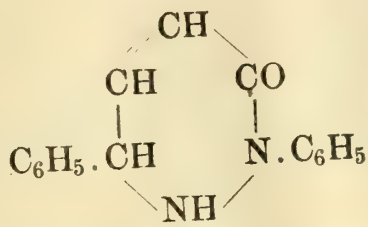


durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms in eine pyrazolonartige Verbindung von der Formel:

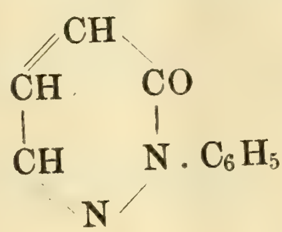


übergegangen sei; allein der bei 98° schmelzende Körper verhält sich durchaus nicht wie ein Pyrazolon und giebt zumal nicht die charakteristische blaue Farbenreaction der Phenylpyrazolone mit Eisenchlorid.

Ist aber die Substanz kein Pyrazolon, so muss für dieselbe die Formel:



in Betracht gezogen werden. Trifft diese Voraussetzung zu, so würde sie ein Dihydroderivat eines Phenylpyridazons:



sein, von welchem F. Ach[1]) einige Abkömmlinge dargestellt hat[2]).

Nach den bislang gemachten Beobachtungen hat die letztere Auffassung die grössere Wahrscheinlichkeit für sich; die bei 98° schmelzende Verbindung soll daher vorläufig und zumal, um sie von anderen Phenylhydrazinderivaten der Phenyl-α-oxycrotonsäure zu unterscheiden, mit allem Vorbehalt als Diphenyldihydropyridazon bezeichnet werden.

Auf die Substitutionsproducte der Phenyl-α-oxycrotonsäure, welche die Substituenten im Benzolkern enthalten, gedenke ich in einer späteren Mittheilung zurückzukommen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 253, 44.

[2]) In dem derzeitigen Stadium der Untersuchung kann natürlich noch nicht discutirt werden, an welchem von den beiden in den obigen Formeln verzeichneten Stickstoffatomen die Phenylgruppe des Phenylhydrazinrestes voraussichtlich haftet.

646. Joh. Biedermann: Ueber Umwandlungsproducte der Phenyl-α-oxycrotonsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

In der vorstehenden Mittheilung hat Hr. Prof. Tiemann den Plan einer Untersuchung erörtert, welche mich seit längerer Zeit beschäftigt, und einige allgemeine Ergebnisse derselben mitgetheilt.

Ich beschreibe im Folgenden die Versuche, welche zu diesen Resultaten geführt haben.

γ-Phenyl-γ-brom-α-oxybuttersäure,

$C_6H_5 . CHBr . CH_2 . CH . OH . CO_2H$,

bildet sich aus der Phenyl-α-oxycrotonsäure, wenn man dieselbe in fein gepulvertem Zustande mit bei 0° gesättigter, überschüssiger, wässeriger Bromwasserstoffsäure übergiesst. Das Krystallpulver löst sich schnell bei kräftigem Umschütteln oder ganz gelindem Erwärmen. Ueberlässt man alsdann die Flüssigkeit längere Zeit sich selbst, so scheidet sich allmählich eine gelbe Krystallmasse ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder vorsichtiges Ueberschichten der Auflösung in Chloroform mit Ligroïn gewinnt man die Verbindung in weissen, bei 126° schmelzenden Nadeln. Die Säure löst sich unter allmählicher Zersetzung in heissem Wasser, leicht und ohne Veränderung zu erleiden in Alkohol, Aether und Chloroform, aber nicht in Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_{10}	120	46.34	46.44	—	—
H_{11}	11	4.25	4.33	—	—
Br	80	30.88	—	31.26	30.94
O_3	48	18.53	—	—	—
	259	100.00.			

γ-Phenyl-α-oxybutyro-γ-lacton,

$C_6H_5 . CH . CH_2 . CH . OH . CO$
O

entsteht:

1) wenn man die γ-Phenyl-γ-brom-α-oxybuttersäure mit Wasser kocht, bis die erhaltene klare Lösung sich beim Erkalten nicht mehr trübt. Die klare Flüssigkeit wird mit Kaliumcarbonat neutralisirt und mit Aether erschöpft. Dieser hinterlässt beim Abdestilliren ein gelbliches Oel, welches, mit Kaliumcarbonat getrocknet und sodann übergesiedet, beim Stehen über Schwefelsäure allmählich erstarrt,

2) wenn man die γ-Phenyl-γ-brom-α-oxybuttersäure mit verdünnter Sodalösung erwärmt. Die anfangs erhaltene Lösung trübt sich dabei plötzlich und scheidet ein Oel ab, welches, wie oben behandelt wird,

3) wenn man die γ-Phenyl-γ-brom-α-oxybuttersäure mit Wasser übergiesst, Natriumamalgam hinzufügt, nach einiger Zeit die alkalisch gewordene Lösung mit Schwefelsäure ansäuert, mit Aether erschöpft und mit dem Aetherrückstand, wie sub 1 angegeben, verfährt. Es ist bemerkenswerth, dass in diesem Falle keine Ersetzung des Broms durch Wasserstoff stattfindet.

4) wenn man direct die Phenyl-α-oxycrotonsäure längere Zeit mit verdünnter Alkalilauge kocht, die alkalische Lösung mit Schwefelsäure ansäuert, mit Aether erschöpft und wie oben verfährt. Ich habe diese Beobachtung zumal bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf die Phenyl-α-oxycrotonsäure gemacht, wodurch in keinem Falle eine Hydrirung derselben bewirkt werden konnte. Selbst wenn man das entstandene Natriumhydrat häufig durch hizugesetzte Schwefelsäure neutralisirt, resultirt schliesslich das Lacton; bei längerem Kochen genügt mithin ganz verdünnte Natronlauge, um die betreffende Umwandlung herbeizuführen; ja verdünnte Alkalilauge scheint nach dieser Richtung besser als concentrirte zu reagiren, mit welcher Phenyl-α-oxycrotonsäure einige Zeit erwärmt werden kann, ohne Veränderung zu erleiden.

Durch Erhitzen ihrer wässerigen mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung wird dagegen die Phenyl-α-oxycrotonsäure nicht in das isomere γ-Lacton umgewandelt.

Das γ-Phenyl-α-oxybutyro-γ-lacton krystallisirt in breiten, bei 39° schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Wasser und kaum in Ligroïn lösen. Die Lösungen des γ-Lactons reagiren neutral.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_{10}	120	67.41	67.18	67.20	67.35
H_{10}	10	5.62	5.91	5.75	5.85
O_3	48	26.97	—	—	—
	178	100.00.			

γ-Phenyl-α-γ-dioxybuttersäure,
$C_6H_5 . CH . OH . CH_2 . CH . OH . CO_2H$,

ist im freien Zustande nicht darstellbar, weil sie unter Wasserabspaltung sofort in das Lacton übergeht. Die Alkali- und Erdalkalimetallsalze dieser Säure bilden sich bei dem Auflösen des γ-Lactons in Alkalihydraten bezw. Alkalimetallhydraten. Arbeitet man behufs Dar-

stellung des γ-Lactons in alkalischer Lösung, so geht mithin der Bildung desselben die Bildung der obigen Dioxysäure voraus. Die Erdalkalimetallsalze sind zu isoliren, indem man die Auflösung des Lacton in den Erdalkalimetallhydraten mit Kohlensäure behandelt, von der ausgeschiedenen Carbonaten abfiltrirt und das Filtrat eindampft. Das Calciumsalz lässt sich auch durch längeres Kochen des γ-Lactons mit Calciumcarbonat und Wasser erhalten.

Die Lösungen der Erdalkalimetallsalze trocknen bei dem Verdunsten zu lack- oder gummiartigen Massen ein, welche von Wasser und Alkohol leicht wieder aufgenommen werden.

In der Auflösung des Baryumsalzes ruft:
Kupferacetat einen dunkelgrünen,
Bleiacetat einen weissen, voluminösen,
Quecksilberchlorid einen weissen, pulverigen,
Silbernitrat einen weissen, lichtbeständigen Niederschlag hervor.

Silberbestimmungen im Silbersalz:

Ber. für $C_{10}H_{11}AgO_4$		Gefunden			
Ag	35.64	35.72	35.34	35.57	35.66 pCt.

γ-Phenyl-α-γ-dioxybuttersäurephenylhydrazid,
$C_6H_5CH.OH.CH_2.CH.OH.CO.N_2H_2C_6H_5$

bildet sich, wenn man äquimolekulare Mengen von γ-Phenyl-α-oxybutyro-γ-lacton und Phenylhydrazin in absolut alkoholischer Lösung 6—8 Stunden zum Sieden erhitzt. Die rothgefärbte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Die färbenden Verunreinigungen lassen sich durch Umkrystallisiren der Substanz aus siedendem Benzol, dem man etwas Alkohol hinzugefügt hat, leicht beseitigen. Man erhält dabei weisse, bei 133° schmelzende Nadeln, welche sich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, besser beim Erwärmen lösen und am leichtesten von einem siedenden Gemisch aus Benzol und Alkohol aufgenommen werden.

Die Lösung der Verbindung in concentrirter Schwefelsäure ist farblos, färbt sich aber auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid rothviolett. Die Färbung verschwindet wieder auf Zusatz von Wasser. Alkalilauge zerlegt das Phenylhydrazid beim Kochen in Phenylhydrazin und γ-Phenyl-α-γ-dioxybuttersäure.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_{16}	192	67.14	67.27	67.01	—
H_{18}	18	6.29	6.61	6.38	—
N_2	28	9.79	—	—	10.02
O_3	48	16.78	—	—	—
	286	100.00.			

γ-Phenyl-α-acetoxycrotonsäure,

$C_6H_5 . CH : CH . CH . (OCOCH_3)CO_2H$,

entsteht, wenn man ein Gemenge aus äquimolekularen Mengen von gut getrockneter Phenyl-α-oxycrotonsäure und Acetylchlorid auf dem Wasserbade erhitzt, solange noch Salzsäuredämpfe entweichen. Das beim Erkalten erstarrende Reactionsproduct wird abgesaugt und wiederholt aus Eisessig umkrystallirt. Man erhält es auf diese Weise in hellgelb gefärbten, bei 118° schmelzenden Krystallnadeln, welche in kaltem Wasser, Benzol, Ligroïn und Chloroform unlöslich sind und sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Eisessig lösen. Alkalilauge zerlegt die Verbindung bei kurzem Aufkochen in Phenyl-α-oxycrotonsäure und Essigsäure.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{12}	144	65.45	65.37
H_{12}	12	5.46	5.64
O_4	64	29.09	—
	220	100.00.	

γ-Phenylcroton-α-lacton,



Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenyl-α-oxycrotonsäure gestaltet sich wesentlich verschieden von der des Acetylchlorids auf die nämliche Verbindung. Das erstere Agens spaltet einfach Wasser ab und führt die Phenyl-α-oxycrotonsäure in ein gut krystallisirendes α-Lacton über. Gleichzeitig bilden sich kleine Mengen eines cumarinartigen Oeles, dessen Auftreten ich wiederholt auch bei dem Ueberhitzen geschmolzener Phenyl-α-oxycrotonsäure beobachtet habe und mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt sind.

Das erwähnte α-Lacton lässt sich unschwer auf folgendem Wege erhalten.

Gut getrocknete Phenyl-α-oxycrotonsäure wird mit Essigsäureanhydrid, von welchem man etwas mehr als die äquimolekulare Menge anwendet, etwa 5 Stunden am Luftkühler zum Sieden erhitzt. Der beim Erkalten erhaltene Krystallbrei wird gut abgepresst; das erwähnte, cumarinartig riechende Reactionsproduct geht dabei in das abgepresste Oel über. Ein Theil desselben haftet aber auch den gebildeten Krystallen hartnäckig an, welche behufs Reindarstellung wiederholt aus siedendem Eisessig umkrystallisirt werden müssen. So dargestellt bildet das γ-Phenylcroton-α-lacton hellroth gefärbte, bei 93° schmelzende Blättchen, welche in kaltem Wasser, Benzol, Chloroform

und Ligroïn nahezu unlöslich sind, sich schwer in siedendem Wass[er], leicht in Alkohol, Aether und kochendem Eisessig lösen. Eisenchlo[rid] ruft in der heissen wässerigen Lösung der Verbindung einen roth[en] Niederschlag hervor, welcher auf Zusatz von wenig Natriumcarbo[nat] mit grüner Farbe in Lösung geht. Durch Alkalilauge wird das α-Lact[on] nahezu quantitativ in die Phenyl-α-oxycrotonsäure zurückverwande[lt] und nur eine sehr geringe Menge des α-Lactons wird dabei verhar[zt].

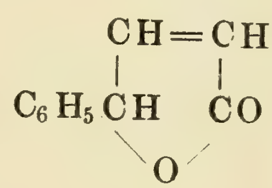
Die folgenden analytischen Zahlen zeigen, dass das beschriebe[ne] Reactionsproduct aus der Phenyl-α-oxycrotonsäure durch Austritt ein[es] Moleküls Wasser entstanden ist.

	Theorie		Versuch		
C_{10}	120	75.00	74.55	74.58	74.78
H_8	8	5.00	5.41	5.28	5.10
O_2	32	20.00	—	—	—
	160.				

Man könnte sich vorstellen, dass bei der obigen Reaction ein[e] Verschiebung der Hydroxylgruppe erfolgt und das Lacton durch Wasser-austritt aus einer Phenyl-γ-oxycrotonsäure,

$$C_6H_5CH.OH.CH=CH-CO_2H$$

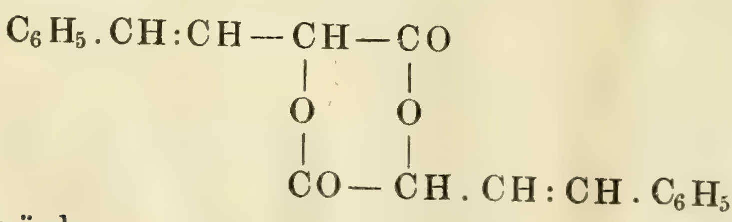
entstanden und also nach der Formel:



zusammengesetzt sei.

Diese Annahme ist auszuschliessen, weil bei der Behandlung des Lactons mit Alkalilauge die Phenyl-α-oxycrotonsäure regenerirt wird.

Ich habe daher zunächst die obige Verbindung als das Lactid der Phenyl-α-oxycrotonsäure angesprochen, welchem die Formel



zukommen würde.

Um über die Molekulargrösse der Substanz Aufschluss zu erhalten, wurde zunächst versucht, nach Raoult die Gefrierpunktserniedrigung von Eisessiglösungen der Substanz zu ermitteln. Merkwürdiger Weise erhielt ich dabei ganz unregelmässige und namentlich viel zu niedrige Werthe, welche auf keine von den im vorliegenden Falle in Betracht zu ziehenden Formeln stimmten.

Hr. J. F. Eykmann in Amsterdam hat es gütigst übernommen, das γ-Phenylcroton-α-lacton und einige andere Abkömmlinge der Phenyl-α-oxycrotonsäure, welche bei der mit Eisessiglösungen ausgeführten kroskopischen Molekulargewichtsbestimmung Unregelmässigkeiten zeigten, von Neuem nach dieser Richtung zu untersuchen und, wie Hr. Prof. Tiemann bereits mitgetheilt hat, bei dem Arbeiten mit Stearinsäure und Phenollösungen Werthe erhalten, welche mit der Formel $C_{10}H_8O_2$ vollkommen im Einklang stehen.

Ich selbst ging dazu über, nach dem Beckmann'schen Verfahren die Siedepunktsverzögerungen alkoholischer Lösungen der Substanz zu ermitteln. Aus den dabei beobachteten Zahlen ergiebt sich die Molekulargrösse des Körpers wie folgt:

Berechnet für das α-Lacton	Berechnet für das Lactid	Gefunden I.	Gefunden II.
160	320	177	183

Nach diesen Ergebnissen und seinem chemischen Verhalten muss das bei 93° schmelzende innere Anhydrid der Phenyl-α-oxycrotonsäure als γ-Phenylcroton-α-lacton angesprochen werden.

Das γ-Phenylcroton-α-lacton lässt sich leicht in das Phenylhydrazid, Anilid und Amid der Phenyl-α-oxycrotonsäure überführen.

γ-Phenyl-α-oxycrotonsäurephenylhydrazid,
$C_6H_5 . CH : CH . CH . OH . CO . N_2H_2C_6H_5$,

bildet sich, wenn man äquimolekulare Mengen von dem soeben beschriebenen α-Lacton und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die bei dem Verdunsten des Alkohols resultirende Krystallmasse wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle in weissen, bei 154° schmelzenden Nadeln gewonnen. Die Verbindung zersetzt sich vollständig bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, wird durch Alkalihydrat und Baryumhydrat in Phenylhydrazin und Phenyl-α-oxycrotonsäure gespalten, ist unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroïn und wird von siedendem Alkohol und Aether aufgenommen. Auch concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz ohne Zersetzung, Wasser fällt sie aus dieser Lösung unverändert wieder aus.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C_{16}	192	71.65	71.31	71.46	—	—
H_{16}	16	5.97	5.85	5.98	—	—
N_2	28	10.44	—	—	10.82	10.61
O_2	32	11.94	—	—	—	
	268	100.00				

Aus den nach Beckmann ermittelten Siedepunktsverzögerungen alkoholischer Lösungen ergiebt sich die Molekulargrösse der beschriebenen Verbindung, wie folgt:

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden I.	II.
268	289	307

Das Phenylhydrazid der Phenyl-α-oxycrotonsäure lässt sich in geringer Ausbeute auch erhalten, wenn man, der Vorschrift von E. Fischer[1]) folgend, ein Gemisch aus 1 Theile Phenyl-α-oxycrotonsäure, 3 Theilen Phenylhydrazin, 3 Theilen 50procentiger Essigsäure und 10 Theilen Wasser 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Bei dem Verdunsten des Lösungsmittels wird eine zähflüssige Masse erhalten, aus welcher durch wiederholtes Aufnehmen in Alkohol und Fällen mit Wasser die bei 154^0 schmelzenden Krystalle sich isoliren lassen.

Phenyl-α-oxycrotonsäureanilid,
$C_6H_5.CH:CH.CH.OH.CO.NHC_6H_5$,

bildet sich, wenn man äquimolekulare Mengen des α-Lactons und von Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung etwa eine Stunde erwärmt. Bei dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden abgesogen und mit Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Das so bereitete Anilid bildet glänzende Nadeln, welche bei 150^0 schmelzen, in Wasser, Benzol und Ligroïn nahezu unlöslich sind, sich aber beim Erwärmen leicht in Alkohol und Aether lösen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{16}	192	75.89	75.87	—
H_{15}	15	5.93	6.16	—
N	14	5.53	—	5.56
O_2	32	12.65	—	—
	253	100.00		

Phenyl-α-oxycrotonsäureamid,
$C_6N_5.CH.CH.OH.CO.NH_2$,

entsteht, wenn man in einer Verschlussflasche das fein gepulverte α-Lacton mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak übergiesst und die Mischung zunächst einige Tage sich selbst überlässt. Das α-Lacton löst sich dabei mit dunkelgrüner Farbe auf, welche allmählich in weinroth übergeht. Schliesslich wird die Verschlussflasche 4—5 Stunden im Wasserbade digerirt. Beim Erkalten scheidet sich gewöhnlich der

[1]) Diese Berichte XX, 2755.

grösste Theil des gebildeten Amids in Krystallen aus, der Rest wird beim Eindampfen gewonnen. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man das Amid in weissen, fettglänzenden Nadeln, welche bei 125° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen. Die Verbindung wird durch Alkalien in Ammoniak und Phenyl-α-oxycrotonsäure zerlegt, löst sich in Alkohol und Aether, ist aber in Benzol, Chloroform, und Ligroïn nur spurenweise löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	67.79	67.54	—
H_{11}	11	6.22	6.41	—
N	14	7.90	—	8.11
O_2	32	18.09	—	—
	177	100.00		

Eine eigenthümliche, auf eine innere Condensation deutende Erscheinung ist, dass das Amid zu einer blauen Flüssigkeit schmilzt und dass die wässerige Lösung des Amids sich beim Eindampfen blau färbt und blaue Krystalle absetzt. Ich habe diese Krystalle noch nicht näher untersucht, aber die Beobachtung ihrer Bildung ist Anlass gewesen, zu versuchen, ob sich Producte einer inneren Condensation nicht auch aus anderen Basen und Phenyl-α-oxycrotonsäure erhalten lassen. Die mit dem Phenylhydrazin angestellten Versuche haben zu einem bemerkenswerthen Resultate geführt.

Diphenyldihydropyridazon,? $C_{16}H_{14}N_2O$.

Wenn man äquimolekulare Mengen von gut getrockneter Phenyl-α-oxycrotonsäure und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung etwa 6 Stunden am Rückflusskühler kocht, so bildet sich nicht unter Austritt von einem Moleküle Wasser das bei 154° schmelzende Phenylhydrazid der Phenyl-α-oxycrotonsäure, sondern unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser eine neue Verbindung, welche beim Verjagen des Alkohols in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt und welche ich aus den von Hrn. Prof. Tiemann in der vorstehenden Mittheilung erläuterten Gründen vorläufig als Diphenyldihydropyridazon glaube ansprechen zu dürfen. Die aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirte Substanz bildet prachtvolle, seidenglänzende Nadeln, welche bei 98° schmelzen, unzersetzt destillirbar sind, von Wasser, Ligroïn, Benzol und Chloroform nicht aufgenommen werden, sich dagegen leicht in heissem Alkohol und Aether lösen. Der Körper wird von Baryumhydrat nicht mehr in Phenylhydrazin und Phenyl-α-oxycrotonsäure zerlegt, sondern erleidet unter diesen Bedingungen eine anderweitige, noch nicht genügend aufgeklärte Zersetzung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_{16}	192	76.80	76.88	76.67	—
H_{14}	14	5.60	5.90	5.75	—
N_2	28	11.20	—	—	11.28
O	16	6.40	—	—	
	250	100.00.			

Wenn man die alkoholische Lösung von Phenyl-α-oxycrotonsäure und Phenylhydrazin mehrere Tage kocht, so entsteht eine zweite, von der soeben angegebenen verschiedene, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von starker Essigsäure, nahezu unlösliche Verbindung, welche erst um 190° schmilzt und deren genaue Untersuchung noch aussteht.

Monobromdiphenyldihydropyridazon,?
$C_{16}H_{13}BrN_2O$.

Wenn man die Auflösung des Diphenyldihydropyridazons in Eisessig mit Brom versetzt, so ruft jeder einfallende Bromtropfen einen Niederschlag hervor und die Flüssigkeit erstarrt schliesslich zu einem Brei gelbgefärbter Krystalle, welche bei 145° schmelzen. Den hierunter angeführten Analysen nach erscheinen diese Krystalle als Monobromsubstitutionsproduct des Diphenyldihydropyridazons; weitere Versuche sind erforderlich, um die Constitution dieses Körpers zu erschliessen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch				
C_{16}	192	58.36	58.71	58.65	—	—	—
H_{14}	13	3.94	4.38	4.26	—	—	—
N_2	28	8.51	—	—	8.85	—	—
Br	80	24.32	—	—	—	23.39	24.63
O	16	4.87	—	—	—	—	—
	329	100.00.					

647. Joh. Biedermann: Ueber eine neue Bildungsweise des Amids, Anilids und Phenylhydrazids der Mandelsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die vorstehend beschriebene Bildungsweise des gut krystallisirenden α-Lactons der Phenyl-α-oxycrotonsäure fordert zu Versuchen auf, ob sich nicht auch andere α-Oxysäuren in α-Lactone umwandeln lassen.

Ich babe einige dahinzielende Versuche mit der Mandelsäure angestellt.

Wenn man bei 100° getrocknete und fein zerriebene Mandelsäure mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid sechs Stunden am Luftkühler erhitzt, das erkaltete Reactionsproduct in Wasser giesst, die gebildete Essigsäure mit Soda neutralisirt und die Lösung sofort mit Aether ausschüttelt, so erhält man beim Verdunsten des Aethers eine syrupartige Masse, welche im Exsiccator über Schwefelsäure allmählich zu einem festen Lack eintrocknet. Da die Substanz auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen war, so wurde von der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung vorläufig Abstand genommen, und die Frage, ob sie thatsächlich das α-Lacton der Mandelsäure ist, vorläufig unentschieden gelassen. Ich habe indessen constatirt, dass der lackartige Körper sich gegen Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin genau ebenso wie das α-Lacton der Phenyl-α-oxycrotonsäure verhält und dass man denselben mit Vortheil zur Darstellung des Amids, Anilids und Phenylhydrazids der Mandelsäure verwenden kann.

Mandelsäureamid,

$C_6H_5 . CH . OH . CO . NH_2$,

entsteht, wenn man die soeben erwähnte Verbindung mit überschüssigem Ammoniak sechs Stunden lang in einer Verschlussflasche bei 100° digerirt. Beim Erkalten krystallisirt das Amid zum grösseren Theil aus, ein anderer Theil wird durch Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen. Die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Verbindung bildet weisse, bei 190° schmelzende Prismen, welche alle Eigenschaften des von Tiemann und Friedländer[1]) beschriebenen Mandelsäureamids zeigen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_8	96	63.57	63.44	—	—
H_9	9	5.96	6.15	—	—
N	14	9.28	—	9.40	9.32
O_2	32	21.19	—	—	—
	151	100.00			

[1]) Diese Berichte XIV, 1967.

Mandelsäureanilid,

$C_6H_5 . CH . OH . CO . NHC_6H_5$,

bildet sich, wenn man die lackartige Substanz mit etwas überschüssigem Anilin in alkoholischer Lösung etwa 10 Stunden in Verschlussflaschen bei 100° digerirt.

Man überlässt den Alkohol der freiwilligen Verdunstung und krystallisirt das sich ausscheidende Reactionsproduct aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle um.

Das so dargestellte Mandelsäureanilid bildet weisse, bei 146° schmelzende Blättchen, welche sich schwer in Wasser, Benzol und Ligroïn, leicht in heissem Alkohol und Aether lösen [1]):

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{14}	168	74.01	73.85	—
H_{13}	13	5.73	5.85	—
N	14	6.17	—	6.48
O	32	14.09	—	—
	227	100.00		

Mandelsäurephenylhydrazid,

$C_6H_5 . CH . OH . CON_2H_2C_6H_5$,

bildet sich, wenn man eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von dem lackartigen Körper — diesen nach der Formel $C_8H_6O_2$ zusammengesetzt angenommen — und Phenylhydrazin etwa fünf Stunden am Rückflusskühler kocht.

Das Phenylhydrazid der Mandelsäure scheidet sich beim Erkalten aus und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zuhülfenahme von etwas Thierkohle in weissen, bei 182° schmelzenden Nadeln erhalten, welche in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroïn nahezu unlöslich sind und von Eisessig, siedendem Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden [2]).

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_{14}	168	69.42	69.54	69.32	—
H_{14}	14	5.79	6.18	6.07	—
N_2	28	11.57	—	—	11.78
O_2	32	13.22	—	—	—
	242				

[1]) Dieselbe Verbindung ist bereits von A. Reissert und W. Kayser (Diese Berichte XXIII, 3702) auf einem anderen Wege erhalten worden.

[2]) Dieselbe Verbindung ist bereits von A. Reissert und W. Kayser (Diese Berichte XXII, 2928) durch Erhitzen von Mandelsäure mit Phenylhydrazin erhalten und als Mandelsäurepseudophenylhydrazid beschrieben worden.

648. W. Luzi: Zur Kenntniss des Graphitkohlenstoffes.

(Eingegangen am 16. December.)

Schon vor längerer Zeit wurde von einigen Forschern (Schafhäutl, Marchand und Brodie) beobachtet, dass Graphit, wenn man ihn in fein pulverisirtem und gereinigtem Zustande mit gewissen Substanzen, wie concentrirter Schwefelsäure, anhaltend kocht, sodann vollständig auswäscht, hierauf trocknet und nun schliesslich glüht, sich eigenartig aufbläht, aufschwillt. Der Graphit geräth hierbei in einen sehr fein vertheilten Zustand, indem kleine, eigenthümliche, wurm- oder moosähnliche Gebilde entstehen.

Die von Schafhäutl, Marchand und Brodie aufgefundenen Reagentien, resp. Reagentiengemische, welche Graphit in diesen fein vertheilten Zustand zu versetzen vermögen, sind die folgenden: concentrirte Schwefelsäure, ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure, ein Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumdichromat und schliesslich ein Gemisch von Schwefelsäure und chlorsaurem Kali.

Wie ich fand, bläht sich Graphit auch ganz vorzüglich auf, wenn man ihn mit concentrirter Salpetersäure allein, also ohne Zusatz von Schwefelsäure oder dergleichen, kocht, oder wenn man ihn mit einer Lösung von übermangansaurem Kali in Schwefelsäure erhitzt, sodann auswäscht, trocknet und glüht.

Weiter gelang es mir, zu constatiren, dass zur Erzeugung des aufgeblähten Graphites dieses umständliche und zeitraubende Verfahren überhaupt nicht nothwendig ist. Wenn man z. B. Graphit von Ticonderoga, welcher nicht besonders fein pulverisirt zu sein braucht, auf einem Platinblech mittelst eines Glasstabes mit concentrirter, rother, rauchender Salpetersäure durchfeuchtet, anfeuchtet und hierauf das Platinblech direct in die Flamme eines Bunsenbrenners bringt, zur Rothglut erhitzt, so tritt unmittelbar vorzügliches Aufblähen ein. Nimmt man zu diesem Versuche grössere Graphitstückchen, z. B. erbsengrosse und noch grössere, so erhält man sehr lange, wurmähnliche Gebilde, an welchen man ihre Structur, die bei den nach den bisherigen Methoden hergestellten Producten dieser Art immer verborgen bleibt, vorzüglich studiren kann. Ich habe auf diese Weise Graphitwürmer hergestellt, wie sie so gross nach dem alten Verfahren nicht entstanden; so ist es neuerdings gelungen, solche Gebilde hervorzubringen, von denen die einzelnen einen Umfang von über 2 cm und eine Länge von 15 cm hatten.

Sie sind graphitgrau, metallisch-glänzend, wurmähnlich geringelt und charakteristisch und gesetzmässig construirt. Das ganze Gebilde besteht aus dicht nebeneinanderliegenden, im steilen Zickzack verlaufenden, regelmässigen Querfalten und auch in der Längsrichtung zie-

hen sich mehrere, verschieden stark ausgeprägte, einander parallele Falten hin. Diese Körper sind äusserst leicht, schwimmen auf Wasser Alkohol und Aether und selbst wenn man sie wochenlang gewaltsam unter Wasser festhält, um sie vollständig zu durchtränken, schwimmen sie beim Entfernen des Hindernisses sofort wieder oben auf. Selbst nachdem sie in einer Flasche auf Wasser wiederholt evacuirt worden waren, sanken sie nicht unter. Ferner sind diese eigenthümlichen, wurmähnlichen Gebilde plastisch und lassen sich vorzüglich in allerlei Formen pressen, schon mit den Fingern kann man sie leicht zusammendrücken.

Im Innern dieser Körper finden sich äusserst blanke, spiegelnde Flächen. Unter dem Mikroskope (bei schwacher Vergrösserung im auffallenden Lichte beobachtet) sieht man, dass diese Flächen Graphitkrystallen oder wohl vielmehr Krystallspaltungslamellen angehören, an welchen man auch Kanten, die sich unter 60° und 120° schneiden, wahrnimmt. Die Krystallflächen, welche man auch schon mit unbewaffnetem Auge sehr gut beobachtet, sind äusserst blank, vollkommen glatt und reflectiren das Licht ausserordentlich stark, so, dass sie unter dem Mikroskop, im auffallenden Lichte, braun und grünlich erscheinen.

Jenes abgekürzte Verfahren zur Erzeugung des aufgeblähten Graphites, welches also darin besteht, dass man grob pulverisirten Graphit mit concentrirter, rother, rauchender Salpetersäure durchfeuchtet und ihn hierauf sofort oder nach einigen Minuten glüht, wandte ich nun auf eine grosse Zahl von natürlichen Graphiten verschiedener Fundorte an. Dabei ergab sich das höchst überraschende und unerwartete Resultat, dass die bisher ja als vollkommen identisch angesehenen, natürlichen Graphite ganz verschiedenes Verhalten zeigen. Sie zerfallen, gemäss demselben, in zwei scharf getrennte Gruppen. Die Graphite der einen Gruppe geben, nach obigem Verfahren behandelt, die Aufblähungsreaction ganz vorzüglich, d. h. sie schwellen beim Glühen ganz gewaltig, manchmal wohl um das hundertfache ihres ursprünglichen Volumens, an, indem die beschriebenen, charakteristisch und gesetzmässig construirten Gebilde entstehen.

Die Graphite der anderen Gruppe hingegen geben, auf dieselbe Weise behandelt, diese Reaction nicht, sie blähen sich nicht im geringsten auf.

Im Nachstehenden habe ich die von mir auf dieses Verhalten hin untersuchten Graphite zusammengestellt:

1. Gruppe.

1. Graphit von Ticonderoga in New-York.
2. Graphit aus körnigem Kalk von Pfaffenreuth.
3. Feinschuppig-erdiger Ceylongraphit.

4. Grossblätterig-holzähnlicher Ceylongraphit.
5. Ceylongraphit des Handels (gemahlen).
6. Graphit aus Norwegen.
7. Graphit von Buckingham, Quebeck, Canada.

2. Gruppe.

8. Flaserig-grossblätteriger Graphit von Passau.
9. Graphit aus Sibirien, nördlich Tungulka, 600 Werst östlich von Turuchansk, Jenisey.
10. Ein anderer Graphit aus Sibirien (näherer Fundort unbekannt).
11. Säulenförmig abgesonderter Graphit von Colfax-County, Neu-Mexico.
12. Graphit aus Chiastolithschiefer von Burkhardtswalde, Sachsen.
13. Graphit von Idar(?).
14. Graphit aus dem Fichtelgebirge.
15. reiht sich hieran auch ein künstlicher Graphit, nämlich der elektrische Graphit.

Die Graphite 1—7 geben die Aufblähungsreaction, die Graphite 8—15 geben sie nicht.

Die meisten der Graphite der zweiten Gruppe zeigen gleich beim Befeuchten mit concentrirter Salpetersäure auch sonst noch ein eigenthümliches, von dem der Graphite der ersten Gruppe abweichendes Verhalten. Die Graphitstückchen saugen nämlich die Säure förmlich in sich ein und kleinere zerfallen dabei zu einer Art Schlamm von kleinen Graphitpartikelchen. Untersucht man solchen Graphitschlamm unter dem Mikroskop, so sieht man, dass er aus kleinen Schüppchen besteht. Indessen habe ich auch einige zur zweiten Gruppe gehörige Graphite untersucht, welche diesen Zerfall nicht zeigten, es waren dies die in obiger Zusammenstellung unter No. 11, 13 und 14 angeführten Graphite.

Wie ich weiter neuerdings feststellte (und zwar an dem feinschuppig-erdigen Graphit von Ceylon und an dem Graphit von Ticonderoga) hat man, um bei den Graphiten der ersten Gruppe die Aufblähungsreaction hervorzurufen, nicht einmal nothwendig, den betreffenden Graphit mit der concentrirten, rothen, rauchenden Salpetersäure zu erhitzen, resp. zu glühen, sondern es genügt, wenn man diese Graphite bei gewöhnlicher Temperatur unter der Säure stehen lässt oder sie auch nur einige Augenblicke in dieselbe eintaucht, hierauf mit Wasser auswäscht, bis das abfliessende Wasser nicht mehr sauer reagirt und nun gleich glüht. Hierbei blähen sie sich ganz vorzüglich auf.

Umgekehrt habe ich constatirt, dass die Graphite der zweiten Gruppe selbst durch lange fortgesetztes, anhaltendes Erhitzen mit der

concentrirtesten, rothen, rauchenden Salpetersäure und hierauf folgendes Glühen absolut nicht zum Aufblähen gebracht werden können. So wurde Graphit von Passau sieben Stunden lang auf dem (siedendes Wasser enthaltenden) Wasserbade mit der concentrirtesten Säure erhitzt und hierauf mit derselben geglüht: Es trat dabei nicht das geringste Aufblähen ein. Ferner wurden z. B. der unter No. 9 angeführte Graphit aus Sibirien sowie der unter No. 10 aufgeführte jeder zunächst fünf Stunden mit concentrirter, rother, rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, sodann wurde von neuem Salpetersäure zugesetzt und zwei weitere Stunden erwärmt, hierauf dreizehn Stunden mit derselben bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und schliesslich abermals zwei bis drei Stunden mit der Säure erhitzt. Als die beiden Graphite nun endlich mit der Säure geglüht wurden, zeigten sie trotz dieser intensiven Salpetersäurebehandlung keine Spur von Aufblähung.

Ich will die beschriebene Aufblähungsreaction der Graphite der ersten Gruppe fernerhin als die »Salpetersäurereaction der Graphite« bezeichnen.

Diese Salpetersäurereaction ist nun derart, dass man sie auch als mikrochemische Reaction benutzen kann. So bekam ich ein mexicanisches Gestein, welches Graphitschüppchen enthielt, deren Durchmesser ungefähr zwischen 0.04 und 0.1 mm lagen. Wie sich herausstellte, gehörte dieser Graphit zu denjenigen der ersten Gruppe. Es war dies mit Leichtigkeit dadurch zu constatiren, dass man den mit concentrirter Salpetersäure befeuchteten und geglühten Graphit unter das Mikroskop brachte, wo man die wurm- und blumenkohlähnliche Aufblähung dann vorzüglich wahrnahm. Behandelt man hingegen ebenso winzig kleine Schüppchen von der zweiten Gruppe angehörigen Graphiten auf die gleiche Weise und betrachtet sie dann unter dem Mikroskop, so sieht man nichts als unregelmässig begrenzte, nicht die geringste Aufblähung zeigende Blättchen und Fetzchen.

Dass bei den Graphiten der zweiten Gruppe keine, auch nicht die geringste Aufblähung bei der Salpetersäurebehandlung stattfindet, dass also diese die Salpetersäurereaction nicht im Geringsten geben, wurde überhaupt in jedem einzelnen Falle dadurch festgestellt, dass die nach dem Glühen zurückbleibenden Graphitstückchen und Fetzchen — wenn angänglich, auch mikroskopisch — untersucht wurden. Dabei stellte sich stets heraus, dass der Rückstand nicht die geringste Würmerbildung zeigte, sondern aus einzelnen, vollständig ebenen Blättchen bestand.

Ein weiterer Beweis, dass bei den Graphiten der zweiten Gruppe bei der Salpetersäurebehandlung keinerlei Aufblähung stattfindet, ist auch darin zu sehen, dass diese Graphite nach dem Befeuchten oder nach anhaltendem Erhitzen mit der Säure und folgendem Glühen in

Wasser eingebracht, sofort vollständig zu Boden sinken. Trägt man hingegen die bei der gleichen Behandlung aus den Graphiten der ersten Gruppe entstehenden Würmer in Wasser ein, so sinken diese — wie ja schon vorn ausgeführt — darin nicht unter, sondern steigen infolge ihrer Leichtigkeit momentan an die Oberfläche des Wassers empor, so dass die darunter stehende Flüssigkeit vollständig klar ist. Ein Gemenge von Graphiten der ersten und zweiten Gruppe kann infolgedessen getrennt werden: Man braucht es nur mit Salpetersäure zu glühen und darnach unter Umrühren in Wasser einzutragen, dabei sinkt der beigemengte Graphit der zweiten Gruppe, weil er unverändert geblieben, sofort zu Boden, während der aufgeblähte Graphit der ersten Gruppe, infolge seiner Leichtigkeit, momentan an die Oberfläche steigt. Schöpft man ihn nun ab, so hat man das Gemenge getrennt.

(Es ist wohl überflüssig zu bemerken, dass man die Häufchen, zu welchen die Schüppchen der Graphite der zweiten Gruppe bei dem Glühen mit Salpetersäure durch das Entweichen der letzteren manchmal aufgeworfen werden, nicht mit den durchaus regelmässig und gesetzmässig construirten Würmern verwechseln darf, in welche sich die einzelnen Schüppchen der Graphite der ersten Gruppe bei der gleichen Behandlung verwandeln).

Zur praktischen Ausführung dieser Versuche sei noch das Folgende bemerkt. Man wendet zweckmässig nicht fein, sondern nur grob pulverisirten Graphit an, denn pulverisirt man sehr fein, so werden die entstehenden, wurmähnlichen Gebilde, entsprechend der Winzigkeit der Graphitfragmente, nur klein. Ferner muss man zu dieser Salpetersäurereaction der Graphite die concentrirteste Salpetersäure anwenden, denn nur diese vermag die Würmerbildung hervorzurufen. Es ist dies die rothe, rauchende Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.52—1.54.

Was nun den Mechanismus des Aufblähungsvorganges anbetrifft, so ist dieser noch dunkel. Vor Allem überraschend ist dabei die Geschwindigkeit, mit welcher die Graphite in Berührung mit der Säure aufblähungsfähig werden. In Anbetracht der durchaus regelmässigen, ja gesetzmässigen Structur der wurmähnlichen Gebilde, sowie der Thatsache, dass im Innern der grösseren derselben Krystalle oder Krystallspaltungsstücke, d. h. Flächen und Kanten zu beobachten sind (siehe S. 4086), möchte man vermuthen, dass den Graphitindividuen der ersten Gruppe überhaupt eine etwas andere Molecularstructur eigen ist, als denen der zweiten. Es scheint auch als ob, wenn Graphitkrystalle zum Aufblähen gebracht werden, diese sich senkrecht auf die Basis oder doch senkrecht auf eine hervorragend entwickelte Fläche aufblähten.

Nach Feststellung der Thatsache, dass die in der Natur vorkommenden Graphite in zwei Gruppen zerfallen, handelte es sich um die Beantwortung der Frage, worauf die Verschiedenheiten derselben wohl beruhen könnten, resp. ob diesen aufgefundenen Gegensätzen nicht vielleicht noch andere, seien sie nun morphologischer, physikalischer oder chemischer Natur, parallel gehen.

Es wäre denkbar gewesen, dass vielleicht die Graphite der einen Gruppe nicht oder anders krystallisiren als die der anderen, und man hätte dann vermuthen können, dass die Verschiedenheiten im Verhalten hierdurch bedingt würden. Eine solche Differenz in den morphologischen Eigenschaften der Mitglieder beider Gruppen existirt jedoch nicht.

Gewisse Graphite der ersten Gruppe, wie der aus körnigem Kalke von Pfaffenreuth und der von Ticonderoga sind ganz oder theilweise in Form guter Krystalle ausgebildet. In den meisten Fällen treten jedoch deutliche makroskopische Krystalle an den Graphitvorkommnissen überhaupt nicht auf und war ich daher auf das Studium von Dünnschliffen angewiesen. Dabei stellte es sich heraus, dass die Graphite beider Gruppen gleich krystallisiren, Dünnschliffe von Passauer Graphit, von sibirischem Graphit und von dem in der vornstehenden Zusammenstellung unter No. 13 angeführten Graphit, also von Mitgliedern der zweiten Gruppe, zeigten genau dieselben hexagonalen Tafeln wie der Graphit von Ticonderoga, von Pfaffenreuth oder wie Dünnschliffe von ceylonischem Graphit, d. h. wie die Graphite der ersten Gruppe.

Des Weiteren sei an dieser Stelle hervorgehoben, dass die Verschiedenheiten nicht auf Abweichungen der Structur der Graphitaggregate beruhen können, denn es stehen krystallinische, parallel- und verworrenblätterige etc. in beiden Gruppen. (Da also bei den Graphiten beider Gruppen dieselben Structurausbildungen vorkommen, so kann der Gegensatz im Verhalten nicht dadurch erklärt werden, dass etwa die erste Gruppe, eben vermöge ihrer Structur, im Stande sei, Nitroverbindungen oder dergl. zu bilden, durch deren explosionsartige Zersetzung dann vielleicht die Würmerbildung hervorgerufen werden könnte.)

Einige specifische Gewichtsbestimmungen, welche ich mit Graphiten der zwei Gruppen vornahm, liessen durchgehende Unterschiede zwischen ihnen ebenfalls nicht erkennen. Indessen ist es wegen der starken Verunreinigungen, welche manche Graphite enthalten und wegen der ausserordentlichen Schwierigkeiten, welche sich ihrer vollständigen Befreiung von mineralischen Beimengungen entgegenstellen, auch schwer möglich, genaue Resultate zu erhalten. Dies zeigt schon der Umstand, dass die von verschiedenen Forschern für Graphite er-

mittelten specifischen Gewichte in den ungemein weiten Grenzen von 1.8 bis 2.3 schwanken.

Eine weitere Möglichkeit wäre die gewesen, dass geringe Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Graphite beständen, so, dass die Graphite der einen Gruppe vielleicht reiner Kohlenstoff wären und die der anderen etwas Wasserstoff und Sauerstoff enthielten oder dergl. Man hätte dann die Verschiedenheiten im Verhalten auf die Differenzen in der Zusammensetzung schieben können. (Diese Möglichkeit war nicht ausgeschlossen, denn das in der Literatur bisher über die chemische Zusammensetzung des Graphites vorliegende Material ist äusserst spärlich. Es ist sonderbar, wie wenig Graphitanalysen ausgeführt worden sind, die meisten sog. Graphitanalysen sind nichts als Aschenbestimmungen und unter der Voraussetzung ausgeführt, dass der verbrennende Antheil des unreinen Graphites reiner Kohlenstoff sei.) Ich habe, um diese Frage zu beantworten, eine Anzahl von Graphitanalysen ausgeführt, deren Ergebnisse im Nachstehenden verzeichnet sind.

Die Analysen wurden nach Art der organischen Elementaranalyse ausgeführt. Die Verbrennung geschah im Sauerstoffstrome. — Erwähnt sei an dieser Stelle über die Analysen nur noch, dass manche Graphite ganz ungemein schwer verbrennen. Von den analysirten Graphiten verbrannten die der ersten Gruppe viel schwieriger als die der zweiten. Graphit von Ticonderoga und Graphit von Ceylon z. B. verbrennen selbst bei stärkst möglichem Glühen und im schnellen Sauerstoffstrome nur, wenn sie sehr fein pulverisirt sind. Sind sie dies nicht, so verbrennen so geringe Mengen, wie 0.1—0.2 g, selbst bei zweistündigem, starken Glühen im Sauerstoffstrome nur zum Theil. Diese Graphite sind also viel schwerer verbrennlich als der Diamant. (Pulverisirter Passauer und andere der zweiten Gruppe angehörige Graphite hingegen verbrennen viel leichter, der erstere beispielsweise schon bei halbstündigem Glühen über dem Gebläse, also an der Luft, nicht unbeträchtlich.)

Graphite der 1. Gruppe.

1. Graphit von Ticonderoga in New-York:

Kohlenstoff . . .	99.87 pCt.
Wasserstoff . . .	0.11 »
	99.98 pCt.

2. Derselbe Graphit:

Kohlenstoff . . .	99.89 pCt.
Wasserstoff . . .	0.08 »
	99.97 pCt.

3. Graphit von Ticonderoga, und zwar ein Krystall:

Kohlenstoff . . .	99.86 pCt.
Wasserstoff . . .	0.12 »
	99.98 pCt.

4. Feinschuppig-erdiger Graphit von Ceylon:

Kohlenstoff . . .	99.82 pCt.
Wasserstoff . . .	0.17 »
	99.99 pCt.

5. Derselbe Graphit:

Kohlenstoff . . .	99.75 pCt.
Wasserstoff . . .	0.20 »
	99.95 pCt.

6. Grossblätterig-holzähnlicher Graphit von Ceylon:

Kohlenstoff . . .	99.95 pCt.
Wasserstoff . . .	Spuren
	99.95 pCt.

Graphite der 2. Gruppe.

7. Flaserig-grossblätteriger Graphit von Passau:

Kohlenstoff . . .	99.93 pCt.
Wasserstoff . . .	0.05 »
	99.98 pCt.

8. Derselbe Graphit:

Kohlenstoff . . .	99.99 pCt.
Wasserstoff	Spuren, nicht wägbar
	99.99 pCt.

9. Derselbe Graphit:

Kohlenstoff . . .	99.70 pCt.
Wasserstoff . . .	0.18 »
	99.88 pCt.

10. Graphit aus Sibirien (näherer Fundort unbekannt):

Kohlenstoff . . .	99.89 pCt.
Wasserstoff . . .	0.10 »
	99.99 pCt.

11. Graphit aus Chiastolithschiefer von Burkhardtswalde:

Kohlenstoff . . .	98.84 pCt.
Wasserstoff[1]) . .	0.21 »
	99.05 pCt.

[1]) Die Erklärung für die 0.21 pCt. Wasserstoff dieses Graphites könnte darin liegen, dass dieser Graphit Einschlüsse von Wasserstoffverbindungen enthält.

12. Elektrischer Graphit:

Kohlenstoff . . .	99.00 pCt.
Wasserstoff . . .	0.30 »
	99.30 pCt.

Dass sich in dem elektrischen Graphit 0.3 pCt. Wasserstoff fanden, ist nicht zu verwundern, da dieser Graphit bekanntlich aus den Kohlestiften der Volta'schen Lampe entsteht. Da nun die Umwandlung in Graphit nur an den Spitzen der Kohlestifte vor sich geht, ich beim Abschaben des Graphites aber jedenfalls auch etwas von der nicht graphitisirten Kohle mitbekommen habe, so ist, wie gesagt, der Wasserstoffgehalt und der relativ niedrige Kohlenstoffgehalt nicht auffällig, da ja diese aus Retorten- oder Gaskohle gefertigten Stifte etwas Wasserstoff enthalten, wenigstens ist von Violette nachgewiesen, dass durch blosses heftiges und anhaltendes Glühen ursprünglich wasserstoff- (und sauerstoff-) haltige Kohle diese Elemente nicht vollständig verliert. Abgesehen davon, handelte es sich bei dieser Analyse auch nur darum, überhaupt zu constatiren, ob der elektrische Graphit auch wirklich eine graphitische Zusammensetzung besitzt. Dies ist also nach der Analyse zweifellos der Fall.

Die Resultate aller dieser von mir ausgeführten Analysen zeigen, dass die analysirten Graphite der ersten Gruppe genau dieselbe chemische Zusammensetzung haben, wie die Graphite der zweiten Gruppe, dass sämmtliche reinen Kohlenstoff darstellen. Das verschiedene Verhalten der Graphite der zwei Gruppen hat somit seinen Grund nicht in Verschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung. Die Graphite der beiden Gruppen müssen also zwei verschiedene Modificationen des Kohlenstoffes repräsentiren.

Da das Graphitvorkommniss, welches die meisten schönen und grossen Krystalle liefert, nämlich das von Ticonderoga, zu den Graphiten gehört, welche die Salpetersäurereaction geben, so mögen diese weiterhin als Graphite, diejenigen Vorkommnisse aber, welche diese Aufblähungsreaction nicht geben, als Graphitite bezeichnet werden.

Es ist mir gelungen, einen Weg zur Herstellung von Graphitkryställchen zu finden, auf welchem z. B. die im Granit den Glimmer vertretenden entstanden sein könnten. Ich fand nämlich, dass ein Lösungs- oder Auskrystallisationsmittel für Kohlenstoff schmelzende Silicate sind. Wesentlich scheint dabei mit zu sein, dass etwas Wasser und ein Fluorid den Silicaten beigemengt sind. In einem Versuche wurden z. B. ungefähr ein Theil Kaliglas, ein halber Theil Flussspath und etwas Russ (soviel, dass dadurch die ganze Masse mäusegrau wurde) zusammenpulverisirt und nun das Ganze mit etwas Wasser angefeuchtet, so dass das Gemenge jetzt braunschwarz, fast

schwarz aussah. Diese Masse wurde in einem Porzellantiegel mit möglichst gut schliessendem Deckel etwas festgedrückt und darauf unter einer thönernen Kappe über dem Gebläse ungefähr dreiviertel Stunde erhitzt. Sodann wurde langsam abkühlen gelassen, also die Flamme nicht sofort entfernt, sondern durch geeignetes Reguliren derselben die Temperatur allmählich erniedrigt. Beim Zertrümmern des Tiegels fand sich in demselben eine harte, schwarze, ihrem Aeussern nach an manche Gesteine, wie Basalte oder Phonolithe erinnernde Masse, welche nur am Boden des Tiegels glasig und blasig erstarrt war, während die Hauptmasse schon makroskopisch die grösstentheils krystallinische Ausbildung erkennen liess. Dünnschliffe zeigten, dass die Masse zum Theil glasig, zum Theil krystallinisch erstarrt war, und zwar hatten sich zahllose, lang-säulenförmige, verfilzte Aggregate bildende, doppeltbrechende Krystalle ausgeschieden. In dieser theils glasigen, theils krystallinischen Masse, in welcher auch Gasporen etc. vorhanden sind, fanden sich nun Aggregate von schwarzen, undurchsichtigen Körnchen oder Blättchen, von welchen sich wegen ihrer Kleinheit jedoch selbst mit Hülfe sehr starker Vergrösserungen nicht feststellen lässt, ob sie unregelmässig oder krystallographisch umgrenzt sind, es scheint aber das letztere der Fall zu sein. Ausserdem zeigte sich aber eine kleine Zahl von bedeutend grösseren, schwarzen, vollkommen lichtundurchlässigen, sehr scharfkantigen und überhaupt wohlausgebildeten, hexagonalen Tafeln von der typischen Form der Graphitkrystalle. Die chemische Natur der angewandten Materialien (Kaliglas, Fluorcalcium, etwas Wasser und Russ) und endlich die schwierige Verbrennbarkeit des das künstliche Silicat färbenden Kohlenstoffes, gestatten keinen Zweifel daran, dass die hexagonalen, schwarzen Tafeln während der Operationen des Schmelzens und Erstarrens des Silicates entstandene Graphitkrystalle sind.

Bei diesem Versuche kamen die Silicate während des Glühens nicht über einen sehr strengflüssigen Zustand hinaus.

Die Erzeugung von Graphitkrystallen gelang auch beim Zusammenschmelzen eines mit Wasser etwas angefeuchteten Gemenges von (eisenfreiem) Natronglas (6 g), farblosem Flussspath (3.5 g) und Gasruss (d. h. Russ, welcher durch Ueberhalten eines kalten Gegenstandes über die leuchtende Gasflamme gewonnen worden war).

Die im Vorstehenden angeführten Versuche, welche erweisen, dass amorpher Kohlenstoff innerhalb eines geschmolzenen und erstarrenden Silicatmagmas in wohlgebildete Graphitkryställchen übergehen kann, sind vielleicht auch im Stande, ein gewisses Licht auf eine jüngst von R. Beck und mir beobachtete natürliche Entstehungsweise von Graphit zu werfen. Wir haben nämlich neuerdings sicher nachgewiesen, dass schön krystallisirte Graphitkryställchen in Gesteinen auftreten, welche durch den Contact mit alten Eruptivgesteinen meta-

morphosirt wurden[1]). Es finden sich in Sachsen (in den Sectionen Pirna und Kreischa) obersilurische Thonschiefer und Kieselschiefer, welche sehr reich an Kohleteilchen sind, und welche theilweise im Contactbereich von Granitit und Hornblendegranitit liegen. Innerhalb dieses Contactbereiches sind die Thonschiefer und Kieselschiefer in Chiastolithschiefer und Quarzite umgewandelt worden. Wie nun die näheren mikroskopischen und chemischen Untersuchungen lehrten, ist bei dieser Contactmetamorphose die ehemalige amorphe, kohlige Substanz, welche die ursprünglichen Thonschiefer und Kieselschiefer in reichlicher Menge enthielten, in wohl ausgebildete Graphitkryställchen verwandelt worden.

---

649. H. v. Pechmann: Zur Kenntniss des Acetondicarbonsäureäthers.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 21. Dezember.)

In Anbetracht des immer noch wogenden Streites über die Constitution des Acetessigäthers kann bei dem so ähnlichen Acetondicarbonsäureäther die Frage aufgeworfen werden, ob er wirklich als das, was sein Name ausdrückt, nämlich als ein Keton von der Formel $COOC_2H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$ oder als eine Hydroxylverbindung, d. h. als β-Oxyglutaconsäureäther, $COOC_2H_5 . CH = C(OH) . CH_2 . COOC_2H_5$ aufzufassen sei.

In den folgenden Zeilen wird auf einige Thatsachen aufmerksam gemacht, durch welche, wie mir scheint, die Richtigkeit der auch in früheren Publicationen angenommenen Ketonformel dargethan wird.

Vor längerer Zeit haben Dünschmann und v. Pechmann[2]) einige Metallverbindungen des Acetondicarbonsäureäthers beschrieben, darunter dessen Mono- und Dikaliumsalz. Zunächst möchte ich nachträglich darauf hinweisen, dass schon die Existenz des Dikaliumacetondicarbonsäureäthers für die Ketonformel spricht. Denn während dieselbe die Fähigkeit des Esters, zwei Metallatome aufzunehmen, voraus-

[1]) R. Beck und W. Luzi, Neues Jahrbuch für Mineral. Geol. und Paläontol. 1891, II, 28; R. Beck und W. Luzi, diese Berichte XXIV, [1891], 1884.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **261**, 175.

sehen lässt, wie es die Formel $COOC_2H_5 . CHK . CO . CHK . COOC_2H_5$ veranschaulicht, ist es nicht recht wahrscheinlich, dass in das Monokaliumsalz des β-Oxyglutaconsäureäthers, $COOC_2H_5 . CH = C(OK) . CH_2 . COOC_2H_5$, ein zweites Kaliumatom einzutreten vermag. Es folgt daraus, dass in den Verbindungen des Acetondicarbonsäureäthers mit Metallen die letzteren an Kohlenstoff gebunden sind.

Trotzdem und trotz anderer Gründe für die Ketonformel erschien eine weitere Prüfung nicht überflüssig, und es wurden daher die Salze des Esters einer näheren Untersuchung unterworfen.

Zunächst fiel es dabei auf, dass der Monokaliumacetondicarbonsäureäther eine viel grössere Beständigkeit als die Dikaliumverbindung und die analogen Salze des Acetessigäthers besitzt, indem er an der Luft unverändert bleibt, aus Wasser oder besser aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann und durch Kohlensäure nicht zerlegt wird. Auch bildet er sich schon beim Schütteln einer ätherischen Esterlösung mit Kaliumcarbonat, weshalb man in diesem Falle letzteres nicht als Trockenmittel anwenden darf. Ferner giebt seine wässerige Lösung mit den Salzen der alkalischen Erden und der Schwermetalle meist krystallinische Niederschläge, welche Monometallderivate des Acetondicarbonsäureäthers darstellen. Es können auf diesem Wege auch Verbindungen des Esters mit den Metallen hergestellt werden, deren directe Einführung nach dem bisher üblichen Verfahren nicht möglich ist.

Der Dikaliumacetondicarbonsäureäther wird dagegen schon durch Kohlensäure verändert, er ist hygroskopisch, kann nicht umkrystallisirt werden und giebt nur mit wenigen Metallsalzen Niederschläge, welche aber amorph und harzig sind.

Bei einem Vergleich dieser Salze mit dem verwandten Natracetessigäther ergiebt sich, dass derselbe entsprechend der schwächer sauren Natur des Acetessigäthers durch Kohlensäure zerlegt wird, jedoch kann er aus Wasser umkrystallisirt werden, wenn man die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt. Durch Umsetzung mit Metallsalzen konnten nur die schon bekannten Metallverbindungen erhalten werden, nicht aber Silber- oder Mercuroacetessigäther, da dieselben unter Metallabscheidung sofort schwarz wurden.

Von den Metallsalzen des Acetondicarbonsäureäthers verdient die früher nicht zugängliche Silberverbindung, eine verhältnissmässig beständige Substanz, ein gewisses Interesse schon deshalb, weil eine analoge Verbindung des Acetessigäthers nicht bekannt ist. Dieses Silbersalz ist im Gegensatz zu den Verbindungen des Esters mit anderen Metallen durch seine Reactionsfähigkeit gegen Jodalkyl ausgezeichnet. Wird das trockne Salz in Aether suspendirt und mit Jodmethyl zusammengebracht, so vollzieht sich in wenigen Minuten

eine äusserst glatte Reaction, indem Jodsilber und ein Methylderivat des Acetondicarbonsäureäthers entstehen.

Bedenkt man, dass bei der Wechselwirkung von Silbersalzen und Jodalkylen nach vielseitigen Erfahrungen das Alkyl immer an die Stelle des Metalls tritt, so wird, je nachdem der Acetondicarbonsäureäther eine Keton- oder eine Hydroxylverbindung ist, je nachdem in dem Silberacetondicarbonsäureäther das Metall an Kohlenstoff oder an Sauerstoff gebunden ist, Methylacetondicarbonsäureäther, $COOC_2H_5 . CH(CH_3) . CO . CH_2 . COOC_2H_5$ oder β-Methoxyglutaconsäureäther, $COOC_2H_5 . CH = C(OCH_3) . CH_2 . COOC_2H_5$ entstehen müssen.

Es hat sich gezeigt, dass die Verbindung aus dem Silbersalz identisch mit dem von Dünschmann und v. Pechmann[1]) aus Acetondicarbonsäureäther, Natriumäthylat und Jodmethyl dargestellten Methylacetondicarbonsäureäther ist, von welchem nachgewiesen wurde, dass die Methylgruppe mit einem Methylenkohlenstoff verbunden ist. Der Identitätsbeweis wurde durch Vergleichung der physikalischen Constanten und des durch Condensation mit Resorcin entstehenden Umbelliferons (s. u.) geführt. Daraus folgt, dass im Silberacetondicarbonsäureäther das Silber ebenfalls mit Kohlenstoff verknüpft ist und dem Acetondicarbonsäureäther selbst die Ketonformel zu ertheilen ist.

Was die Formel der Alkalimetallverbindungen des Esters betrifft, so haben Dünschmann und v. Pechmann aus der Ueberführbarkeit des Kaliumsalzes in am Kohlenstoff alkylirte Derivate mittelst Halogenalkyl geschlossen, dass das Kalium ebenfalls an Kohlenstoff gebunden ist. Diese Beweisführung ist aber nicht einwurfsfrei, wenn man überlegt, dass bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Alkaliverbindungen das Alkyl nicht immer die Stelle des Metalles aufsucht, wie u. A. aus dem Verhalten des Carbostyrilnatriums[2]) und des α-Pyridonnatriums[3]) gegen Jodäthyl hervorgeht. Diese Bedenken verdienen noch mehr Berücksichtigung, seit Nef[4]) erläutert hat, in welcher Weise die Bildung von Kohlenstoffäthern des Acetessigäthers aus einer Natriumverbindung, worin das Metall mit Sauerstoff verbunden ist, stattfinden kann.

Da es aber nicht wahrscheinlich ist, das der Kaliumacetondicarbonsäureäther eine andere Constitution als der Silberacetondicarbonsäureäther hat, so bleibt auch für den Ersteren nichts anderes als die Ketonformel übrig. Man kommt auf diese Weise also zu demselben Schluss, welcher oben aus der Existenz des Dikaliumsalzes gezogen wurde.

---

[1]) a. a. O.

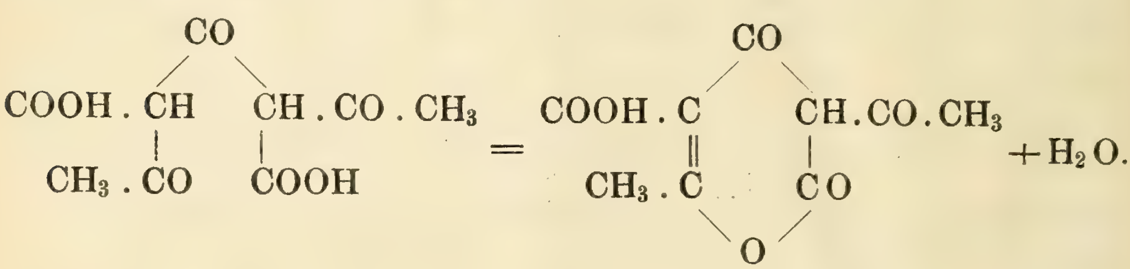
[2]) Friedländer und Weinberg, diese Berichte XVIII, 1529.

[3]) v. Pechmann und Baltzer, diese Berichte XXIV, 3144.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 266, 59.

Eine dritte Beobachtung endlich, über welche vor Kurzem vorläufig berichtet wurde [1]), spricht ebenfalls gegen die Hydroxylformel.

Wenn die Acetondicarbonsäure und ihr Ester eine Hydroxylgruppe enthalten, so sollte sich dieselbe durch Acetylchlorid nachweisen lassen. Nun wird der Aether gar nicht, die Säure dagegen zwar mit grosser Leichtigkeit unter Entwickelung von Chlorwasserstoff angegriffen, jedoch wird dabei nicht ein Hydroxylwasserstoff, sondern je ein Wasserstoffatom der beiden Methylengruppen durch Acetyl vertreten. Dies folgt daraus, dass das Reactionsproduct als eine carboxylirte Dehydracetsäure betrachtet werden kann, indem es unter geeigneten Umständen in Kohlendioxyd und Dehydracetsäure zerfällt. Ihre Entstehung kann vorläufig in der Weise gedeutet werden, dass die zuerst gebildete Diacetylacetondicarbonsäure im Augenblick ihrer Entstehung Anhydridbildung erleidet, was sich unter Zugrundelegung der Feist'schen Dehydracetsäureformel, welche zwar nicht einwurfsfrei ist, jedoch unter allen für diese Verbindung vorgeschlagenen Formeln den Thatsachen am besten Rechnung trägt, folgendermaassen formuliren lässt:



Zwar könnte eine Verbindung von der Zusammensetzung einer Dehydracetcarbonsäure in der nämlichen Weise aus Acetondicarbonsäure entstehen wie die Dehydracetsäure aus Acetessigäther, nämlich durch Condensation zweier Moleküle, so dass in diesem Falle Acetylchlorid (oder Essigsäureanhydrid, welches zu demselben Resultat führt), nur als wasserentziehende Mittel gewirkt hätten. Dass dies jedoch nicht der Fall ist und dass wirklich Acetylgruppen in die Ketonsäure eintreten, folgt aus der Beobachtung, dass Propionsäureanhydrid nicht zu derselben Dehydracetcarbonsäure, sondern zu einer um die Elemente C_2H_4 reicheren, homologen Verbindung führt. Ueber die Untersuchung dieser Reaction und ihrer Producte, welche fortgesetzt wird, wird später berichtet werden. Einstweilen gebe ich die vorstehende Interpretation noch mit Vorbehalt. Soviel scheint aber schon festzustehen, dass daraus ebenfalls die Unhaltbarkeit der Hydroxylformel der Acetondicarbonsäure hervorgeht.

[1]) Diese Berichte XXIV, 3600.

Die Frage nach der Constitution des Acetessigäthers, für welchen bisher fast allgemein die Ketonformel bevorzugt wurde, ist durch die Claisen'sche Synthese und die bestehenden Ausführungen Nef's in seiner interessanten Arbeit über den Acetessigäther [1]) wieder zweifelhaft geworden. Wenn bei der grossen Aehnlichkeit von Acetondicarbonsäureäther und Acetessigäther die für den ersteren gewonnenen Resultate auf den letzteren übertragen werden können, so folgt daraus, dass Beiden analoge Constitution zukommt und der Acetessigäther ebenfalls eine Ketoverbindung ist. Dies ist um so wahrscheinlicher, als die Erklärung der Reactionen des Esters mit Hülfe der Ketonformel keine Schwierigkeiten bietet. Eine scheinbare Ausnahme davon bildet das von Knorr [2]) dargestellte Additionsproduct von Acetessiganilid und Brom, welches von Nef [3]) auch als Beweis für die doppelte Bindung im Acetessigäther angeführt wird. Dass die Verbindung wirklich die von Nef angenommene Constitution

$$CH_3 . C{<}^{OH}_{Br} . C{<}^{H}_{Br} . CONHC_6H_5$$

besitzt, halte ich nicht für bewiesen, weil sie wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht näher untersucht werden konnte und die Addition sich theoretisch auch anders erklären lässt. Es scheint mir der Schluss daraus auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Acetessigäther vorläufig eben so wenig berechtigt zu sein, als etwa die Annahme, dass das Aceton, weil es Brom additionell zu binden vermag [4]), nach der Formel $CH_3 . C(OH) = CH_2$ zusammengesetzt sei. Die Beobachtungen von Freer [5]) über das Acetonnatrium, welche zu Gunsten der letzteren Formel angeführt werden können, erscheinen mir noch zu unvollständig, um bei dieser Frage berücksichtigt werden zu können, und das um so mehr, als nach den Untersuchungen von Beckmann und Paul [6]) das Acetophenon gegen Natrium ein ganz anderes Verhalten an den Tag legt.

Metallsalze des Acetondicarbonsäureäthers.

Aus dem Monokaliumsalz. Die wässerige Lösung dieses Salzes wird durch folgende Salzlösungen gefällt. Die Niederschläge sind in concentrirten Lösungen häufig zuerst halbfest, werden aber meist krystallinisch; in verdünnteren Lösungen entstehen sofort Kry-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 266, 52.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 236, 79.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 266, 63.
[4]) Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 125, 307.
[5]) Diese Berichte XXIII, Ref. 585; XXIV, Ref. 661.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 266, 14.

stalle. Chlorcalcium und Chlorstrontium krystallinische Niederschläge, Chlorbaryum nur in concentrirter Lösung. Chlormagnesium auch in concentrirter Lösung krystallinisch, ebenso Chlorzink. Bleiacetat giebt eine schmierige Fällung, Kupfersulfat die bekannte Kupferverbindung vom Schmelzpunkt 145°, Mercuronitrat einen schwarzen, Mercurichlorid einen weissen, bald grau werdenden Niederschlag.

Silbersalz. Es wird aus der concentrirten Kaliumsalzlösung durch Silbernitrat als bald erstarrendes Harz, aus verdünnten Lösungen in farblosen Blättchen, welche sich am Licht rasch dunkel färben, gefällt. Das lufttrockene Salz besitzt nach dem Mittel zweier Bestimmungen den verlangten Silbergehalt.

Ber. für $C_9H_{13}AgO_5$		Gefunden
Ag	34.95	34.6 pCt.

Dieses Silbersalz ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, womit es unter der Einwirkung von Jodmethyl sein Silber gegen die Methylgruppe austauscht. Es verhält sich also ebenso wie die Alkalisalze, welche zwar viel langsamer reagiren, aber sich ebenfalls vollständig mit Jodmethyl umsetzen. Andere Salze verhalten sich mehr oder weniger indifferent, die Kupferverbindung z. B. wird gar nicht angegriffen. Aehnliche Beobachtungen hat Nef beim Acetessigäther gemacht. Dies kann nicht überraschen, weil die Reactionsfähigkeit der Salze anderer Säuren bekanntlich ebenfalls mit der Natur des Metalles variirt. Während z. B. benzoësaures Silber in trockenem Zustande sich mit ätherischem Jodäthyl beim Erwärmen vollständig zu Benzoëäther und Jodsilber umsetzt, werden Mercuro-, Mercuri- und Kupferbenzoat unter denselben Bedingungen bei 10stündiger Digestion nicht angegriffen. Das Kupfersalz bleibt selbst bei vierstündigem Erhitzen im Rohr auf 130 bis 140° unverändert, während die Quecksilbersalze unter diesen Umständen vollständig in Benzoëäther verwandelt werden.

Aus dem Dikaliumsalz. Die verdünnte wässerige Lösung dieser Verbindung wird durch Salze der alkalischen Erden nicht, durch Zink- und Bleisalze amorph gefällt. Kupfersulfat verursacht auch einen amorphen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst; beim Erhitzen dieser Lösung entsteht ein grünlicher Niederschlag. Silber- und Quecksilbersalze geben rasch grau oder schwarz werdende Fällungen.

Methylacetondicarbonsäureäther, $COOC_2H_5 . CH(CH_3) . CO . CH_2 . COOC_2H_5$.

Dieser Aether, welcher von Dünschmann und v. Pechmann flüchtig beschrieben worden ist, war damals nach dem für die Gewinnung substituirter Acetessigäther üblichen Verfahren mittelst Natrium-

alkoholat dargestellt worden. Zweckmässiger ist es, vom isolirten Kaliumsalz des Acetondicarbonsäureäthers auszugehen, weil man, ebenso wie bei der Anwendung des Silbersalzes, bessere Ausbeuten und ein reineres Product erhält.

I. Aus dem Kaliumsalz. Roher Acetondicarbonsäureäther (aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure dargestellt) wird mit wenig Alkohol und der äquimolecularen Menge concentrirter alkoholischer Kalilauge versetzt, worauf die Lösung nach dem Einstellen in kaltes Wasser zu einem Krystallkuchen erstarrt, welcher nach einer Viertelstunde abgesaugt werden kann. Nach dem Auswaschen mit Alkohol-Aether erhält man blendendweisse, verfilzte Nadeln der Kaliumverbindung, deren Gewicht dem des angewandten Aethers sich nähert.

Dieses Salz wird mit 4 Theilen Alkohol und überschüssigem Jodäthyl auf dem Wasserbade bis zum Eintritt der neutralen Reaction gekocht, was 1 Stunde in Anspruch nimmt. Der nach der Entfernung des Alkohols hinterbleibende Aether wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt, wobei er unter 120 mm Druck zwischen 190° und 195° vollständig übergeht. Nach einer Rectification ist er rein und siedet bei 193—195° unter einem Druck von 120 mm. Wasserhelles Oel von angenehmem Geruch. Das specifische Gewicht, mittelst der Westphal'schen Wage bestimmt, betrug 1.0875 bei 18°. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung roth. Bei längerer Berührung mit Kupferacetat giebt der reine Aether eine aus Ligroïn in grünlichen Nädelchen krystallisirende Kupferverbindung, welche bei 140° schmilzt; aus unreinem Aether erhält man diese Verbindung nicht.

II. Aus dem Silbersalz. Der nach oben dargestellte Kaliumacetondicarbonsäureäther wurde in der 15fachen Menge Wasser gelöst und mit etwas mehr als der molecularen Menge Silbernitrat, welches in der 20fachen Menge Wasser gelöst war, ausgefällt. Bei solcher Verdünnung dargestellt bildet das Silbersalz einen wenig gefärbten Krystallbrei, welcher sich an der Luft allerdings schnell grau färbt; aus concentrirterer Lösung fällt es harzig aus. Nach 20 Minuten langem Stehen an einem dunklen Ort wird auf einer Nutsche abgesaugt, 5 mal mit Wasser, 3 mal mit Alkohol, wobei das Salz wesentlich an Volumen einbüsst, zuletzt 3 mal mit Aether gewaschen und endlich mit Aether in einen Kolben gespült, worin es am Rückflusskühler mit reinem Jodmethyl versetzt wird.

Die Umsetzung erfolgt unter Aufkochen des Aethers und ist, nachdem man noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt hat, vollendet. Das Filtrat vom Jodsilber destillirt nach der Entfernung des Aethers unter einem Druck von 120 mm zwischen 190—195° vollständig über, bei der zweiten Destillation siedet es zwischen 193—195°. Dieses Product ist völlig identisch mit dem Aether aus dem Kaliumsalz.

Ber. für $C_{10}H_{16}O_5$		Gefunden
C	55.6	55.4 pCt.
H	7.4	7.3 »

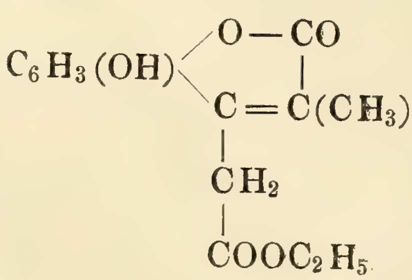
Sein specifisches Gewicht betrug an der Westphal'schen Wage bei 19° 1.0865; ein anderes Präparat besass, mittels des Pykrometers bestimmt, bei 13° 1.088. Eisenchlorid giebt eine rothe Reaction. Kupferacetat giebt das bei 140° schmelzende Kupfersalz.

Condensation mit Resorcin.

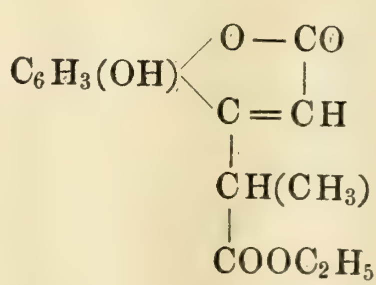
Die Identität der aus Silberacetondicarbonsäureäther und Jodmethyl entstehenden Verbindung mit Methylacetondicarbonsäureäther, in welchem nach den Untersuchungen von Dünschmann und v. Pechmann die Methylgruppe mit einem Methylenkohlenstoff verbunden ist, kann nach der Uebereinstimmung der angegebenen physikalischen Constanten zwar als bewiesen gelten. Trotzdem erschien eine weitere Beweisführung auf chemischem Wege nicht überflüssig.

Methylacetondicarbonsäureäther lässt sich als β-Ketonsäureäther mit Resorcin zu einem substituirten Umbelliferon condensiren. Da der aus der Silberverbindung dargestellte Aether dasselbe Verhalten zeigt und zu demselben Umbelliferon führt, so muss er das eingetretene Methyl auch in der Methylengruppe enthalten.

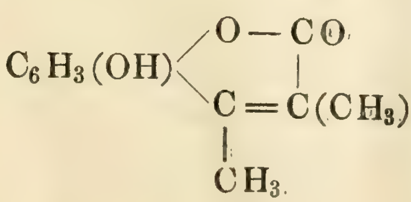
Das erwähnte Condensationsproduct ist der Aether einer Dimethylumbelliferoncarbonsäure. Ueber die Zusammensetzung dieser Verbindung ist Folgendes vorauszuschicken. Weil der Methylacetondicarbonsäureäther unsymmetrisch constituirt ist, kann er mit Resorcin zwei verschiedene Körper liefern, welche sich dadurch unterscheiden, dass einmal der Kohlenstoff der methylsubstituirten, das andere Mal derjenige der nichtsubstituirten Methylengruppe in den Lactonring des Cumarins eintritt, wie die beiden Formeln:



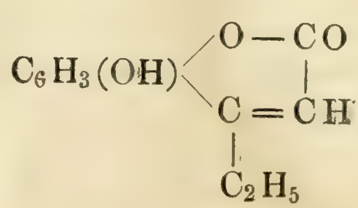
und



veranschaulichen. Durch Verseifung und nachherige Abspaltung von Kohlendioxyd wird aus der ersteren Verbindung ein Dimethylumbelliferon, aus der zweiten ein Aethylumbelliferon entstehen, welche die Formeln:

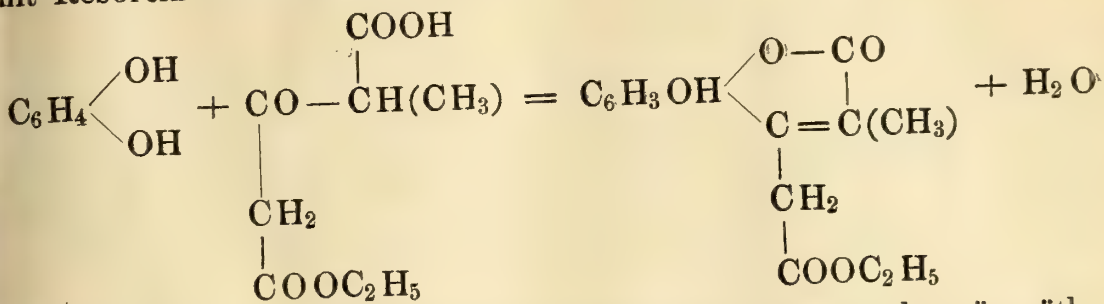


und



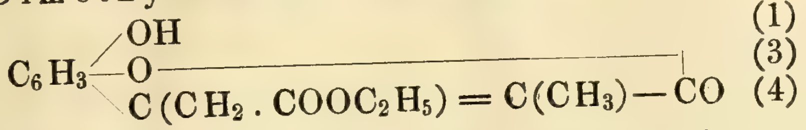
besitzen.

Das Condensationsproduct liefert auf diesem Wege nur Dimethylumbelliferon, und zwar das nämliche, welches Duisberg und v. Pechmann[1]) aus Methylacetessigsäure und Resorcin dargestellt haben. Daraus folgt, dass die Vereinigung des Methylacetondicarbonsäureäthers mit Resorcin nach der Gleichung:



verläuft und das Product als αβ-Dimethylumbelliferoncarbonsäureäther oder α-Methyl-β-Umbelliferonessigsäureäther zu betrachten ist.

αβ-Dimethylumbelliferoncarbonsäureäther,



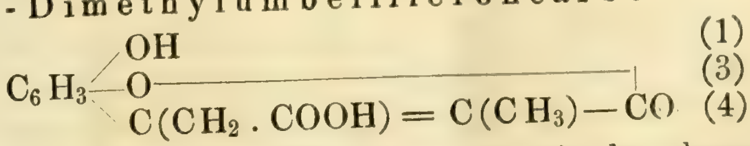
Ein Theil Resorcin wurde durch Erwärmen in zwei Theilen Methylacetondicarbonsäureäther gelöst und die erkaltete Flüssigkeit unter Kühlung in 12—15 Theile concentrirter Schwefelsäure gegossen. Nach 24 Stunden wurde durch Wasser gefällt, der Niederschlag nach einigen Stunden abgesaugt und zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_5$	Gefunden
C	64.1	63.8 pCt.
H	5.3	4.9 »

Farblose, glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 140°. Aus Wasser krystallisirt die Substanz in wasserhaltigen Nädelchen, welche um 100° unter Wasserverlust erweichen, wieder fest werden und dann bei 138—140° schmelzen. Die alkalische Lösung besitzt die charakteristische, blaue Fluorescenz des Umbelliferons; ebenso die Lösung in concentrirter Schwefelsäure.

Der Versuch wurde mit Methylacetondicarbonsäureäther aus Kalium- und aus Silbersalz ausgeführt und führte in beiden Fällen zu dem nämlichen Umbelliferon.

αβ-Dimethylumbelliferoncarbonsäure,



Wird der Aether zwei Minuten lang mit der doppelten Menge 15procentiger Natronlauge gekocht, so fällt beim Ansäuern der erkal-

[1]) Diese Berichte XVI, 2127. Dort soll es Zeile 5 v. o. natürlich Methylacetessigäther statt Dimethylacetessigäther heissen.

teten Flüssigkeit die Säure in farblosen Nadeln aus, welche nac zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol analysen rein sind.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_5$		Gefunden
C	61.5	61.3 pCt.
H	4.3	4.3 »

Farblose, verfilzte Nadeln aus verdünntem Alkohol, die bei 180 sintern und bei 186—188° unter Aufschäumen schmelzen. Aus Wasse krystallisirt die Säure, wie alle Umbelliferone, in wasserhaltiger Nadeln. Lösung in Alkalien und Schwefelsäure fluorescirt blau.

αβ-Dimethylumbelliferon,

$$C_6H_3\begin{cases} OH & (1) \\ O\text{———————————}| & (3). \\ C(CH_3) = C(CH_3) - CO & (4) \end{cases}$$

Wird die Säure im Oelbad auf 200° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet und der Rückstand wieder erstarrt ist, so erhält man durch Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 255—256°, welche sich als identisch mit dem Dimethylumbelliferon aus Methylacetessigäther und Resorcin erwiesen haben.

Hrn. Dr. Karl Jenisch, welcher die vorstehend beschriebenen Versuche ausgeführt hat, statte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ab.

---

650. E. A. Kehrer: Zur Condensation der Lävulinsäure mit Furfurol.

(Eingegangen am 16. December.)

Der Schlusssatz einer kürzlich [1]) erschienenen Abhandlung des Hrn. H. Erdmann veranlasst mich zu bemerken, dass die dort ausgesprochene Voraussetzung, Ludwig und ich hätten uns durch unsere vorläufige Mittheilung über eine Furfurallävulinsäure das Studium der aus Furfurol und Lävulinsäure entstehenden Verbindungen nicht ausschliesslich reserviren wollen, eine irrige ist. Unsere Notiz bezweckte im Gegentheil, uns den ungestörten Fortgang der begonnenen Untersuchung zu sichern. — Beim Erscheinen der Erdmann'schen

[1]) Diese Berichte XXIV, 3201.

handlung[1]) hatte ich eine in Gemeinschaft mit Hrn. Kleberg ttelst der Perkin'schen Reaction dargestellte isomere Furfuralvulinsäure — nach Erdmann die β-Säure, $C_4H_3O.CH$ $C<{CO-CH_3 \atop CH_2COOH}$, bereits in Händen und auch analysirt. Wir sind genwärtig mit der eingehenden Untersuchung beider Säuren beläftigt und hoffen darüber bald Näheres berichten zu können. Ich daure, dass Ludwig und ich bei unserer Veröffentlichung s Missgeschick gehabt haben, die frühere interessante Arbeit des rn. Erdmann[2]) über β- und δ-Benzallävulinsäure zu übersehen. ieser Umstand erklärt unsere damalige Ansicht über die Constitution er in alkalischer Lösung dargestellten Furfurallävulinsäure.

Stuttgart, den 14. December 1891.

651. C. Stoehr: Ueber Dimethyldiazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 21. December.)

Vor einiger Zeit habe ich an anderer Stelle[3]) Mittheilung gemacht iber eine Klasse von Basen, welche entstehen aus Glycerin und Ammoniaksalzen neben den Pyridinbasen der β-Reihe und von letzteren leicht sich trennen lassen mit Hülfe ihrer Quecksilbersalze. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}N_2$ und sie wurden demgemäss aufgefasst als höhere Homologe eines noch unbekannten Stammkörpers, des Diazins $C_4H_4N_2$. Inzwischen habe ich auch eine Methode gefunden, diese Basen für sich allein, frei von Pyridinbasen darzustellen. Die Untersuchungen dieser Körperklasse sind zwar noch nicht zu Ende geführt, doch mögen hier einstweilen einige Mittheilungen über einen dieser Körper gemacht werden, die Base $C_6H_8N_2$, welche sich der früheren Voraussetzung gemäss im Laufe der Untersuchungen als ein Dimethylderivat der Stammsubstanz $C_4H_4N_2$ erwiesen hat.

Das Dimethyldiazin, $C_4H_2(CH_3)_2N_2$, wie diese Base einstweilen bezeichnet werden mag, wurde jetzt in grösserer Menge dargestellt. Ueber seine Eigenschaften ist dem bereits Mitgetheilten

---

1) Loc. cit.

2) Ann. Chem. Pharm. 258, 129.

3) Journ. f. prakt. Chem. 43, 156.

nichts Neues hinzuzufügen. Der Siedepunkt wurde gefunden 153—153.5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf, 752.5 mm Baromet stand). In seinen Salzen erwies sich der Körper als eine einsäur und gerade sehr starke Base.

Das Chlorhydrat, $C_6H_8N_2 . HCl$, ist sehr löslich in Wass schwerer in Alkohol. Aus der Lösung in absolutem Alkohol schei es sich in farblosen Krystallnadeln ab, die leicht schon bei Wass badtemperatur sublimiren.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_8N_2 . HCl$
Cl	24.49	24.51 pCt.

Das Nitrat, das Sulfat, sowie das Chromat sind gleichfa in Wasser leicht löslich; letzteres scheidet sich beim Eindunsten der Luft ölig ab.

Das Pikrat, $C_6H_8N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, löst sich leicht in heisse schwer in kaltem Wasser. Es krystallisirt in blättrigen, glänzend Nadeln, die bei 142—143° ohne Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_8N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$
C	43.16	42.73 pCt.
H	3.64	3.26 »

Das Platinsalz, das Goldsalz und das Quecksilbersal wurden früher bereits beschrieben. Auch die freie Base giebt selb in sehr verdünnter, wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid eine voluminösen, feinkrystallinischen Niederschlag.

Ihrer Einsäurigkeit entspricht auch das Verhalten der Base gege Jodalkyle.

Das Dimethyldiazinjodmethylat, $C_6H_8N_2 . CH_3J$, entsteh aus dem Dimethyldiazin und Jodmethyl beim Zusammenbringen de Agentien in wasserfreiem Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur Auch bei Anwendung von 2—3 Mol. Jodmethyl auf 1 Mol. Base und mehrstündigem Erhitzen auf 100° unter Druck wird das gleiche Product erhalten. Das Jodmethylat ist in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in schwach gelblichen, derben Prismen, die bei 230° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_8N_2 . CH_3J$
J	50.51	50.80 pCt.

Das Jodmethylat liefert ein zunächst ölig sich abscheidendes allmählich in feine, rothbraune Nadeln übergehendes Perjodid und mit Jodcadmium ein Doppelsalz in farblosen glänzenden Krystallen. Die freie Ammoniumbase konnte wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit bis jetzt nicht dargestellt werden, dagegen wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber das Jodmethylat leicht übergeführt in das

Dimethyldiazinchlormethylat, $C_6H_8N_2 . CH_2Cl$, das in
asser noch leichter löslich ist als jenes und in Form seines Platinsalzes, $(C_6H_8O_2 . CH_3Cl)_2PtCl_4$, analysirt wurde, das
is seiner wässrigen Lösung in glänzenden, wohlausgebildeten Kry-
allen sich abscheidet.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_8N_2 . CH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt	29.80	29.76 pCt.

Auch das Goldsalz und das Quecksilbersalz dieses Chlor-
iethylates sind schwerlösliche krystallinische Körper.

Verhalten gegen Brom. Gegen Brom verhält sich das Di-
iethyldiazin ganz ähnlich wie Pyridin oder eines seiner Homologen.
)ie wasserfreie Base verbindet sich mit trocknem Brom unter leb-
iafter Erwärmung zu einem festen, krystallinischen, in Aether leicht
öslichen Product. In höherer Temperatur, bei 170°, wird dieses
Additionsproduct unter Bildung von Ammoniak und Bromwasserstoff
ollständig zerstört, verkohlt. In der wässrigen Lösung der Base
ntsteht, selbst bei sehr grosser Verdünnung auf Zusatz von Brom-
vasser ein Niederschlag, der sich zu gelblichen, krystallinischen
Flocken zusammenballt. Dieses Product ist höchst unbeständig. Schon
eim Erhitzen der wässrigen Lösung erleidet es Dissociation in Brom
ind Base, welche beide entweichen; die in Lösung verbliebenen An-
theile vereinigen sich beim Abkühlen wieder und das Additionsproduct
scheidet sich dann ab in langen, zarten, verzweigten Nadeln, welche
indess schon an der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung
erleiden, in ihre flüchtigen Componenten zerfallen.

Oxydation.

Um einen Einblick in die Constitution des Körpers, $C_6H_8N_2$, zu gewinnen, wurde derselbe der Oxydation unterworfen. Als Oxydationsmittel kam zunächst Permanganat unter verschiedenen Bedingungen zur Anwendung. Stets wurde die Bildung zweier Oxydationsproducte beobachtet, zweier stickstoffhaltigen Säuren, deren eine, in der früheren Abhandlung bereits erwähnte, in Wasser sehr schwer löslich ist und sich als eine Dicarbonsäure von der Zusammensetzung $C_4H_2(COOH)_2N_2$ erwies. Eine solche Säure konnte aber nur gebildet werden, wenn die frühere Annahme richtig war, die Annahme nämlich, dass die Base $C_6H_8N_2$ als das Dimethylderivat einer Stammsubstanz $C_4H_4N_2$ zu betrachten sei. Die Bildung dieser Dicarbonsäure beweist also das Vorhandensein zweier Methylgruppen in der Base $C_6H_8N_2$, berechtigt dieselbe als ein Dimethyldiazin aufzufassen.

Die Natur jener zweiten, gleichfalls stickstoffhaltigen, jedoch in Wasser sehr leicht löslichen Säure ist mit Sicherheit zur Zeit noch nicht aufgeklärt. Manche Beobachtungen weisen indess darauf hin,

dass dieselbe nur entstanden sein kann unter Sprengung des sech gliedrigen, hypothetischen Diazinringes und dass wir es in dies Substanz mit einer Amidofettsäure zu thun haben, die vielleicht a besten über die Constitution des Diazins selbst Aufschluss zu gebe vermag.

Die Trennung und Isolirung dieser beiden Oxydationsproduc bietet nun keine sonderlichen Schwierigkeiten. Man verfährt dab am besten so, dass man die Filtrate vom Braunstein eindampft un die stark concentrirte Lösung direct mit Salpetersäure übersättig Die in Wasser äusserst schwer lösliche Dicarbonsäure scheidet sic dabei sofort in feinen, fast farblosen Nadeln ab, die nach mehrstündiger Stehen sich kaum mehr vermehren und dann abfiltrirt werden könner Aus den salpetersauren Mutterlaugen erhält man nach genauer Neu tralisation derselben die zweite Säure mit Hülfe ihres schwerlöslichei Silbersalzes.

Die Diazindicarbonsäure, $C_4H_2(COOH)_2N_2 + 2H_2O$, wird zur Reinigung am besten in Ammoniak gelöst und die heisse Lösung des Ammoniaksalzes mit verdünnter Salpetersäure zerlegt. Die auch in heissem Wasser schwer lösliche Säure scheidet sich nun bei concentrirteren Lösungen sofort als farbloses Krystallpulver, aus verdünnteren Lösungen langsamer und in farblosen, stark glänzenden, centimeterlangen Nadeln ab, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, welche sie über Schwefelsäure verlieren.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2(COOH)_2N_2 + 2H_2O$
H_2O	17.73	17.64 pCt

Bei der Analyse der wasserfreien Säure wurden

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2(COOH)_2N_2$
C	43.17	42.85 pCt.
H	2.80	2.38 »

Die reine Säure schmilzt bei 255—56°, also 5° höher als früher angegeben wurde für das noch ungenügend reine Product, welches damals nur in der Menge von 0.1 g zur Verfügung stand. Mit Eisensulfatlösung übergossen färbt sie sich prächtig violett, ihre wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol violettroth gefärbt, ähnliche Farbenreactionen, wie solche den α-Carbonsäuren der Pyridinreihe eigen sind. Auch hier haben wir es also wohl mit Carboxylgruppen in α-Stellung zum Stickstoff zu thun und darf ich hoffen, durch Abspaltung von Kohlendioxyd zu dem Diazin, $C_4H_4N_2$, selbst zu gelangen.

Die Säure liefert schön krystallisirende Salze.

Das Ammoniaksalz bildet farblose, in Alkohol schwer lösliche Nadeln.

Das Silbersalz ist in Wasser sehr schwer löslich; es bildet einen farblosen, amorphen Niederschlag, der allmählich beim Stehen krystallinische Structur annimmt.

Das Baryumsalz krystallisirt besonders schön. Versetzt man eine wässerige Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum, so scheidet es sich in farblosen, glänzenden Täfelchen ab.

Auch das Kalksalz und Bleisalz krystallisiren schön.

Trotz der zwei Carboxylgruppen besitzt diese Dicarbonsäure doch auch noch basische Eigenschaften und löst sich demgemäss leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Reduction.

Bei der Reduction zeigt das Dimethyldiazin gleich den Pyridinbasen die Fähigkeit 3 Paare Wasserstoffatome aufzunehmen und in ein Hexahydroproduct, $C_6H_{14}N_2$, eine bisecundäre Base überzugehen, welche beim Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung leicht ein schön krystallisirtes Dinitrosamin liefert. Diese Hydrobase ist im Gegensatz zum Dimethyldiazin selbst zweisäurig, verbindet sich stets mit 2 Aequivalenten Säuren zu Salzen, besitzt indess andererseits auch saure, phenolartige Eigenschaften, bedingt durch die beiden Imidwasserstoffatome. So gelingt es nicht diese secundäre Base über festem Natron, noch weniger über festem Kali zu trocknen, ebensowenig über Baryumoxyd, da sie mit diesen Oxyden feste krystallinische Körper liefert, ähnlich dem Pyrrol.

Was die Ausführung der Reduction betrifft, so wurde dieselbe in heisser, alkoholischer Lösung mittelst metallischem Natrium vorgenommen. Der Process verläuft glatt und ziemlich quantitativ; Abspaltung von Ammoniak konnte nicht beobachtet werden. Beim Abdestilliren des mit Wasser versetzten Reductionsproductes ging zunächst der Alkohol und zwar ganz neutral über, die Base selbst destillirte erst mit den Wasserdämpfen, ist demnach weit schwerer flüchtig alls die reducirten Pyridinbasen. Sie löst sich in Wasser in jedem Verhältniss, in der Kälte, wie in der Hitze. Aus ihrer wässerigen Lösung wird sie durch Kali abgeschieden als ein farbloses Oel mit äusserst schwachen, an Piperidinbasen erinnernden Geruch. In Aether ist sie unlöslich. Zur genaueren Bestimmung ihrer physikalischen Constanten soll sie in grösserer Menge dargesellt werden. Einstweilen möge hier nur Mittheilung noch gemacht werden über einige ihrer Salze, sowie über das Dinitrosamin.

Das Chlorhydrat, $C_6H_{14}N_2 . 2HCl$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus ganz concentrirten Lösungen in grossen, glänzenden Krystallen, aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in farblosen, luftbeständigen Nadeln, die in höherer Temperatur (über 300°) verkohlen ohne zu schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2HCl$
C	38.69	38.54 pCt.
H	8.75	8.56 »

Das Platinsalz zeichnet sich aus durch seine Schwerlöslichke in Wasser, namentlich aber durch die Leichtigkeit, mit der es sowol wasserfrei, als mit 2 Molekülen oder mit 3 Molekülen Krystallwasser er halten werden kann, je nach den Bedingungen, unter welchen es sic bildet. Am schönsten krystallisirt das Salz mit 3 Molekülen Wasser in dicken, mehrere Centimeter langen Prismen, die über Schwefelsäur leicht 9.13 pCt. Wasser verlieren. $C_6H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 3H_2O$ verlangt 9.36 pCt. Krystallwasser.

Das trockne Salz hinterliess 37.25 pCt. Platin; berechnet 37.17 pCt Platin.

Das Goldsalz ist gleichfalls ziemlich schwer löslich und krystallisirt in wohlausgebildeten Krystallen, das Quecksilbersalz dagegen löst sich sehr leicht im Wasser.

Das Pikrat, $C_6H_{14}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist im Wasser auffallend schwer löslich. Setzt man das Chlorhydrat der Base in wässeriger Lösung zu einer siedend heissen Pikrinsäurelösung, so scheidet sich das Pikrat sofort in der Hitze fast völlig ab in Form von glänzenden, gelben Nädelchen, die sich ohne zu schmelzen bei höherer Temperatur unter Verkohlung zersetzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$
C	37.91	37.76 pCt.
H	3.72	3.49 »

Das Dinitrosamin, $C_6H_{12}N_2(NO)_2$, wird erhalten beim Behandeln des Chlorhydrates in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit. Es scheidet sich sofort oder nach gelindem Erwärmen in fester Form ab als eine farblose oder schwach gelb gefärbte Krystallmasse, die bei stärkerem Erhitzen völlig in Lösung geht, beim Abkühlen aber wieder ausgeschieden wird. Diese Nitrosoverbindung löst sich demnach ziemlich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem. Sie krystallisirt namentlich schön aus Alkohol in langen, farblosen, glänzenden prismatischen Nadeln, die sich leicht lösen in Chloroform, weniger leicht in Aether und bei 170—71° ohne jede Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{12}N_2(NO)_2$
N	32.53	32.55 pCt.

Wie alle Nitrosoverbindungen giebt auch dieses Dinitrosamin selbst in kleinsten Mengen mit Phenol und Schwefelsäure intensive Blaufärbung.

Kiel, im November 1891.

652. Eug. Lellmann: Notiz über *m*-Chlor-*p*-acettoluid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 21. December.)

Herr Erdmann[1]) hat kürzlich die Chlorirung des *p*-Acettoluids in heisser Eisessiglösung ausgeführt und hierbei die von C. Klotz und mir früher[2]) angewandte Vorsicht des Abkühlens für überflüssig erklärt, obwohl ihm sein Verfahren nur ein Product vom Schmelzpunkte 111—112° lieferte, während wir an unserem Präparat den Schmelzpunkt 115° beobachteten. Die Angaben Erdmann's zeigten somit, welchen Weg man nicht einzuschlagen habe, um zu dem reinen Chloracettoluid zu gelangen, ebenso wie sich dieses schon aus den Mittheilungen Wroblevsky's[3]), der in wässeriger Lösung chlorirte und den Schmelzpunkt seines Präparates nicht über 99° zu bringen vermochte, ergab. Es konnte somit nach den bisherigen Erfahrungen nicht zweifelhaft sein, dass man, um ein befriedigendes Product zu erlangen, die Wirkung des Chlors auf das Acettoluid mildern, aber nicht verstärken musste, und da ich eines ganz reinen *m*-Chlor-*p*-toluidins behufs Bestimmung seiner Affinitätsgrösse bedurfte, so änderte ich die früher von Klotz und mir eingehaltenen Bedingungen dahin ab, dass ich 50 g *p*-Acettoluid, anstatt in 300, in 400 g Eisessig löste und das Chlor nicht unverdünnt, wie früher, sondern mit ungefähr 2 Vol. trockener Kohlensäure gemischt in die wie früher gekühlte Flüssigkeit einleitete. Als nach einiger Zeit die Lösung zu einem sehr steifen Brei hübscher farbloser Nadeln erstarrt war, unterbrach man die Operation, saugte die Krystalle an der Pumpe scharf ab und entfernte durch Verweilen der Substanz über Kalk die anhaftende Säure. Das so gewonnene Präparat schmolz bei 115° und zeigte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 118°, welcher auch bei fortgesetztem Umkrystallisiren keine Steigerung mehr erfuhr.

Diese Verbindung verseifte ich mit concentrirter Salzsäure und gewann so das in völlig farblosen, centimeterlangen, dicken Prismen krystallisirende salzsaure *m*-Chlor-*p*-toluidin, aus welchem wieder das Acetchlortoluid von genau demselben Schmelzpunkt 118° dargestellt werden konnte.

Bei diesem Verfahren erhält man 40—42 pCt. der Theorie an ganz reinem salzsauren Chlortoluidin, während Erdmann ungefähr 38 pCt. eines innerhalb 7° siedenden, also noch nicht völlig reinen

[1]) Diese Berichte XXIV, 2766.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 231, 308.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 168, 196.

Chlortoluidins gewann; ferner bildet sich kein Harz, keine dunkel ge färbten Substanzen und kein Dichlorderivat, wie es **Erdmann** bei seiner Methode beobachtete. Dass trotzdem die Ausbeute sowei hinter der theoretischen zurückbleibt, liegt lediglich an der zu geringe Löslichkeit des Chloracettoluids in kaltem Eisessig, so dass in Folg des Krystallisirens das Zuleitungsrohr für das Chlor verstopft wir und der Process unterbrochen werden muss, ehe sämmtliches Acet toluid chlorirt ist. Diesem Uebelstande kann wahrscheinlich durch Verwendung von mehr Eisessig begegnet werden.

Es bestätigt sich also wieder, dass je vorsichtiger die Chlorirung des *p*-Acettoluids ausgeführt wird, desto reiner das Chloracettoluid ausfällt, denn die bei einem zu energischen Verfahren auftretenden Beimengungen[1]) haften dem Chloracettoluid so sehr an, dass ihre Entfernung mit grossen Schwierigkeiten und Verlusten verknüpft sein kann.

---

653. C. Liebermann und H. Sachse: Ueber Phenylpropiolsäuredijodid und die Jodaddition an ungesättigte Säuren.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. **Liebermann**].

In einer früheren kurzen Notiz[2]) haben wir hervorgehoben, dass, während die ungesättigten Säuren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff im Allgemeinen Jod in Schwefelkohlenstoff nicht addiren, dies seitens der, dreifach gebundenen Kohlenstoff enthaltenden, Phenylpropiolsäure, sowie auch noch anderer analoger Säuren geschieht. Indessen schreitet auch bei der Phenylpropiolsäure und ähnlichen Säuren die Jodaddition so langsam fort, dass von 20 g Phenylpropiolsäure, welche behufs Gewinnung neuen Untersuchungsmaterials, die Sommerferien über mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung zusammengestellt worden waren, nach fast drei Monaten nur 1½ g des schwerlöslichen Dijodids gebildet waren. Es lag daher der Wunsch nahe, einen geeigneten Jodüberträger zu finden, welcher die Jodaddition beschleunigen könnte.

---

[1]) Dass diese aus dem Chloracettoluid ähnlich zusammengesetzten, vielleicht isomeren Substanzen bestehen, ergiebt sich aus den mit nicht ganz reinen Präparaten ausgeführten Chlorbestimmungen.

[2]) Diese Berichte XXIV, 2588.

Am vortheilhaftesten erwies sich hierfür von mehreren versuchsweise benutzten Substanzen das wasserfreie Eisenjodür, trotzdem es in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist. Etwa 10 pCt. desselben, vom Gewicht der verwendeten Phenylpropiolsäure gerechnet, der kalten Schwefelkohlenstofflösung zugesetzt, genügten, um von 10 g Phenylpropiolsäure [1]) in 24 Stunden 3.5 g des Jodids zu erhalten, während nach 10 Tagen die Umwandlung so gut wie vollständig war, auch wenn die Jodfärbung noch nicht gänzlich verschwunden war. Mit Hülfe dieses Jodüberträgers ist es uns gelungen, auch an die, dreifach gebundenen Kohlenstoff enthaltende, Stearolsäure und Behenolsäure Jod zu addiren [2]), während auch noch unter dieser Verstärkung die bisher untersuchten Säuren mit doppelt gebundenem Kohlenstoff — Zimmtsäure, Eruka-, Brassidin-, Elaïdin-, Piperinsäure [3]) — der Addition widerstanden [4]).

Die auf diese Weise jetzt leicht zu erhaltende Dijodzimmtsäure haben wir etwas eingehender untersucht. Bei der Bildung scheidet sich die Säure aus dem Schwefelkohlenstoff bisweilen in schönen messbaren Krystallen aus, welche vollkommen rein sind:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6J_2O_2$
C	26.83	26.98 pCt.
H	1.88	1.80 »

und von Hrn. Privatdocent Dr. A. Fock gütigst gemessen wurden.

[1]) Für die Phenylpropiolsäuredarstellung schreibt Perkin (Journ. chem. soc. **45**, 172) vor, Zimmtsäureesterdibromid mit genau 3 Mol. alkoholischem Kali 6—8 Stunden am Rückflusskühler zu kochen. Wir fanden, dass hierbei die Säure leicht bromhaltig bleibt, und dass es vortheilhafter ist, mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali (25 g KOH in Alkohol gelöst auf 25 g Esterdibromid) 4 Stunden im Wasserbade zu kochen. Auch bezüglich der weiteren Vorschrift verfährt man besser so, dass man die noch nicht ganz feste Phenylpropiolsäure auf verglühtem Porzellan ausbreitet, und, nachdem sie hier hart geworden, aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so die Säure in schönen Nadeln und in fast theoretischer (90—95 pCt.) Ausbeute.

[2]) Hieran anschliessende Versuche des Hrn. Bruck mit Acetylendicarbonsäure und Propargylsäure siehe die folgende Abhandlung.

[3]) Die Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform nehmen auffallender Weise hierbei öfter eine braune statt der rothen Farbe an.

[4]) Erst ganz neuerdings haben wir gefunden, dass auch durch trockenes Erhitzen von Phenylpropiolsäure (oder Behenolsäure) mit molec. Mengen Jod und etwas Eisenjodür die Jodadditionsproducte leicht und schnell gebildet werden. Die Phenylpropiolsäure erfordert Erhitzen auf 140—145°, die Behenolsäure auf 100° während ½ bis 1 Stunde. Ueber den weiteren Erfolg dieses Verfahrens werden wir später berichten.

Dijodzimmtsäure.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

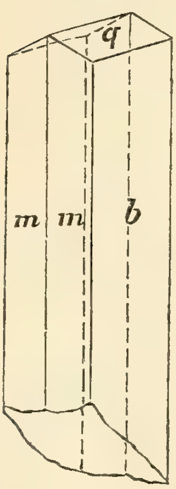
a : b : c = 0.2093 : 1 : 0.5008.

$\beta = 69^0\ 38\frac{1}{2}'$.

Beobachtete Formen:

b = {010} ∞Ꝑ∞, m = {110} ∞P und q = {011} Ꝑ∞.

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Symmetrieebene, nach der Verticalaxe verlängert und etwa bis 15 mm lang, 4 mm breit und 1 mm dick (s. Figur). Das Klinodoma erscheint stets nur an dem einen Ende der Verticalaxe, während das andere Ende meist überhaupt nicht ausgebildet ist, oder nur die Flächen einer hinteren Hemipyramide erkennen lässt, deren Messung aber wegen der unvollkommenen Ausbildung nicht möglich war. Die vorderen Prismenflächen geben überdies regelmässig bessere Reflexbilder als die hinteren; es ist deshalb wohl möglich, dass die Substanz hemiëdrisch ist.



Dijod-zimmtsäure

	Beobachtet	Berechnet
$b : m = (010) : (110)$	78⁰ 54′	—
$b : q = (010) : (011)$	64⁰ 51′	—
$m : q = (\bar{1}10) : (011)$	103⁰ 52′	—
$m : q = (\bar{1}\bar{1}0) : (011)$	113⁰ 0′	113⁰ ½′

Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene.

Durch die Symmetrieebene gesehen, werden die optischen Axen nicht bemerkbar.

Durch fractionirte Krystallisation wurde die Einheitlichkeit der Säure, deren sämmtliche Fractionen bei 171⁰ schmolzen, erwiesen. Dies wird hier dem Umstande gegenüber hervorgehoben, dass Roser und Haseloff[1]) zwei isomere Dibromadditionsproducte der Phenylpropiolsäure auffanden.

Charakteristisch für die Säure ist ihr in schwach sodahaltiger Lösung schwerlösliches Natronsalz, welches in durchsichtigen, wasserhaltigen Nädelchen krystallisirt. Das Krystallwasser entweicht bei 60⁰ langsam, wobei sich die Substanz unter spurenweiser Zersetzung gelblich färbt.

[1]) Diese Berichte XX, 1576.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5J_2O_2Na + 3H_2O$
H_2O	11.82	11.32 pCt.
	Im entwässerten Salz:	
Na	5.44	5.42 pCt.

Das Calciumsalz krystallisirt beim Kochen der Säure mit kohlensaurem Kalk und wenig Wasser aus dem Filtrat freiwillig oder beim Reiben in glänzenden Blättchen, welche exsiccatortrocken ergaben:

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_5J_2O_2)_2Ca$
Ca	4.69	4.77 pCt.

Auch das Baryum-, Magnesium- und Zinksalz sind löslich. Das Silbersalz bildet einen weissen Niederschlag. Letzteres Salz wird beim Kochen mit Wasser, beim Erwärmen für sich, ja schon bei mehrtägigem Stehen gelb von gebildetem Jodsilber. Zur Gewinnung des so entstehenden Reactionsproductes erhitzt man das trockene Salz einige Zeit auf ca. 70° und entzieht der klebrigen, kanariengelben Masse die organische Substanz durch Aether. Letzterer hinterlässt ein farbloses, jodhaltiges, intensiv und dem Jodallylen sehr ähnlich riechendes Oel, das in der Kälte nicht erstarrt. Dasselbe erweist sich als

Phenyljodacetylen, $C_6H_5-C \equiv C.J$.

	Gefunden	Ber. für C_8H_5J
J	55.03	55.70 pCt.

Der Process verläuft glatt nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CJ:CJ.CO_2Ag = CO_2 + AgJ + C_6H_5.C \vdots CJ.$$

Auch hier tritt, wie dies Wislicenus[1]) gegen Fittig für ähnliche Fälle annimmt, das β-Jodatom mit dem Silber als Jodsilber aus.

Phenyljodacetylendijodid (Trijodstyrol), $C_6H_5.CJ=CJ_2$.

Um aus dem öligen Phenyljodacetylen einen charakteristischen Abkömmling zu erhalten, wurde an dasselbe ein Molekül Jod zu addiren versucht. Diese Addition tritt leicht bei mehrstündigem Zusammenstehen molecularer Mengen beider Substanzen in Schwefelkohlenstoff ein. Letzteres, sowie etwa überschüssiges Jod wurden auf dem Wasserbade verjagt. Die Substanz hinterbleibt fast rein; aus Alkohol durch Wasserfällung, wobei man durch Zusatz von etwas Schwefligsäurelösung kleine Mengen anhaftenden Jods entfernen kann, erhält man die Substanz in schönen, farblosen Nadeln, welche bei 108° schmelzen und dem analogen Jodallylenjodid, $CH_3.CJ:CJ_2$, ähnlich riechen.

---

[1]) Abhandlungen der sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. 1887. Separat-Abdruck. S. 57 ff.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_5J_3$
J	78.85	79.04 pCt.

Diese Addition vollzieht sich ohne Zusatz von Eisenjodür und zeigt die grössere Leichtigkeit der Halogenaufnahme, welche Kohlenwasserstoffe gegenüber ihren Säuren besitzen.

Um die Constitution dieser Verbindung noch weiter zu beweisen wurde dieselbe Verbindung aus Phenylacetylensilber darzustellen versucht. Phenylacetylen lässt sich aus Acetophenon unter Benutzung der Methoden von Ladenburg[1]) und Morgan[2]) leicht darstellen.

Das Silbersalz des Phenylacetylens wurde mit Jod in Jodkaliumlösung umgesetzt. Das so erhaltene Phenyljodacetylenjodid erwies sich mit dem obigen vollständig identisch.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_5J_3$
J	78.74	79.04 pCt.

Auf die Reduction der Dijodzimmtsäure werden wir noch gelegentlich später zurückkommen.

Stearolsäuredijodid, $C_{18}H_{32}O_2 . J_2$. Die Addition von Jod an die Stearol- (und Behenol-) Säure verläuft auch bei Gegenwart von Eisenjodür anscheinend langsamer als bei der Phenylpropiolsäure. Zuletzt wird die noch roth gefärbte Lösung vom Eisenjodür abfiltrirt, der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und die Hauptmenge des überschüssigen Jods durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt. Die Substanz wird darauf in Alkohol gelöst, die Lösung mit etwas alkoholischer oder wässriger, schwefliger Säure entfärbt und durch vorsichtigen Wasserzusatz gefällt. Die Säure fällt in weissen Krystallschuppen aus, die der Stearolsäure sehr ähnlich sehen.

Die Verbindung hat auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen und denen ihrer Salze so grosse Aehnlichkeit mit der Stearolsäure und deren Salzen, dass die Trennung beider Verbindungen beträchtliche Schwierigkeiten haben dürfte, sobald man nicht das Additionsproduct bereits in ganz überwiegender Menge vor sich hat. Der Schmelzpunkt liegt bei 50—51°.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{32}O_2 . J_2$
J	47.27	47.47 pCt.

Das Ammonsalz bildet, wie das der Stearolsäure, in überschüssigem Ammon schwer lösliche atlasglänzende Blättchen. Aus dem Alkalisalz wurde ein weisses Silbersalz gefällt,

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{31}O_2J_2$
Ag	16.55	16.85 pCt.

das beim Erwärmen auf 100° von Jodsilberabscheidung gelb wurde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 217, 105.

[2]) Jahresber. d. Chemie 1876, 398.

Hierbei entsteht eine neue jodhaltige Säure, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Behenolsäuredijodid, $C_{22}H_{40}J_2O_2$. Wird wie Stearolsäurejodid dargestellt. Auch diese Verbindung gleicht wieder der Behenolsäure in ihrem Aussehen, in ihren Löslichkeitsverhältnissen wie in denen ihrer Salze sehr auffallend. Sie schmilzt bei 47°.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}J_2O_2$
J	42.63	42.95 pCt.

Ihr weisses Silbersalz wird beim Erhitzen durch Jodsilberabscheidung gelb.

Die im Vorstehenden nachgewiesene Schwierigkeit, ja unter den gegebenen Bedingungen oft Unmöglichkeit, Jod an die ungesättigten Säuren zu addiren[1]), musste es auffallend erscheinen lassen, dass in der technischen Untersuchung der Fette und Fettsäuren eine »Jodadditionsmethode« von v. Hübl[2]) (»Hübl's Jodzahl«) behufs Feststellung der Menge vorhandener ungesättigter Säuren allgemein benutzt wird. Dass bei dieser Methode, welche darin besteht, die Fette oder Fettsäuren mit Jod bei Gegenwart von Quecksilberchlorid zu titriren, und das verschwundene Jod zu messen, wirklich Jod an die ungesättigten Säuren angelagert werden müsse, erscheint indessen theoretisch keineswegs nothwendig. Hübl selbst nimmt an, dass eine Addition von Chlorjod an die ungesättigten Säuren stattfindet, ohne indessen den Vorgang mit reinen Säuren irgendwie erschöpfend untersucht zu haben. Leicht denkbar wäre es z. B. auch, dass das Reagens unter Bildung von Quecksilberjodid einfach Chlor an die ungesättigten Säuren addirte. Quecksilberjodid erhält man auch thatsächlich oft in grossen Mengen, wenn man nach der Reaction die Lösung mit viel Wasser fällt, und das abgeschiedene Chloroform abhebt und verdunstet, im Verdunstungsrückstand des letzteren. Wenn die Hübl'sche Methode sich wirklich praktisch so bewährt, wie gewöhnlich angegeben wird, so wäre es wohl an der Zeit, den Vorgang an reinen ungesättigten Säuren genauer aufzuklären[3]).

Uns kam es diesmal speciell nur darauf an, festzustellen, ob bei dieser Reaction die Jodide der Säuren etwa leichter als nach unserem Verfahren erhalten werden könnten. Wir haben zu dem Zweck Elaïdin-, Behenol-, Brassidin-, Eruka-, Phenylpropiol- und Zimmtsäure

---

[1]) Manche Lehrbücher enthalten diesbezüglich noch recht ungenaue, durch zu weitgehende Verallgemeinerung entstandene Angaben. (Siehe u. A. R. Benedict's »Analyse der Fette und Wachsarten« (II. Aufl. 1892) S. 115, Zeile 3—8 von oben.)

[2]) Dingler's Polytechn. Journ., 253, S. 251.

[3]) Dies soll demnächst in meinem Laboratorium geschehen. L.

mit Hübl's Reagens zusammengebracht. Dabei zeigte es sich übrigens sofort, wie ungleichmässig dasselbe auf die ungesättigten Säuren einwirkt. Während Elaïdin-, Brassidin- und Erukasäure das Reagens fast sofort entfärbten, wurde von Behenolsäure, Zimmtsäure und Phenylpropiolsäure auch noch nicht der zehnte Theil des dem Jodgehalt nach erforderlichen Reagens selbst nach Stunden entfärbt. Bei Gegenwart von Behenolsäure z. B., die allerdings in Fetten bisher noch nicht nachgewiesen ist, dürfte daher die Hübl'sche Methode wenig brauchbare Resultate geben.

Im Uebrigen ergab sich, dass die Reactionsproducte aus Hübl's Verfahren, namentlich auch in Folge der Schwierigkeit, die Quecksilberverbindungen ganz zu entfernen, sehr schwer zu reinigen und auch sehr complicirter Art sind. Irgend wie reine Jodadditionsproducte konnten wir selbst bei der Phenylpropiolsäure und Behenolsäure, trotzdem uns deren Jodadditionsverbindungen ja sehr gut bekannt waren und leicht zu reinigen sind, nicht isoliren.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

654. P. Bruck: Ueber die Jodaddition der Acetylendicarbonsäure und Propargylsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn C. Liebermann.)

Im Anschluss an die vorstehende Arbeit der Herren C. Liebermann und H. Sachse habe ich die Jodaddition der oben genannten Säuren mit dreifach gebundenem Kohlenstoff untersucht. Diese Addition tritt bei der Acetylendicarbonsäure nur in der Hitze ein, ohne dass beim Zufügen von Eisenjodür ein Einfluss auf die Reaction zu bemerken ist, während die Propargylsäure Jod bereits langsam in der Kälte, rascher auf Zusatz von Eisenjodür oder beim Erhitzen auf 100° addirt.

Acetylendicarbonsäuredijodid (Bijodmaleïnsäure [?][1])

$$CO_2H-CJ=CJ-CO_2H.$$

Die Verbindung wird am besten so dargestellt, dass moleculare Mengen von Jod und Acetylendicarbonsäure im Einschmelzrohr in

1) Die von v. Bandrowski (diese Berichte XII, 2213) als Dibromfumarsäure beschriebene, durch Addition von Brom an die Acetylendicarbonsäure dargestellte Verbindung sollte Wislicenus' Theorie zufolge Dibrommaleïnsäure sein.

icht zu concentrirter alkoholischer Lösung (ca. 1 g Säure per Rohr) —6 Stunden auf 100° erhitzt werden. Hierauf wird etwa noch vorandenes freies Jod durch Einleiten von schwefliger Säure entfernt, ur Trockne gebracht, und der so erhaltene, etwas schmierige Rückstand durch Auswaschen mit Benzol von den harzigen Verunreinigunen befreit. Nach dem Umkrystallisiren aus einer benzolätherischen Lösung erhält man dann die Verbindung in hübschen, farblosen Nädelhen. Diese zersetzen sich bei 192° unter Entwicklung von Joddämpfen. Die Substanz ist in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich, unöslich in Benzol.

	Gefunden	Ber. für $C_4O_4J_2H_2$
C	13.43	13.08 pCt.
H	0.78	0.55 »
J	68.88	68.94 »

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Silbernitrat einen dicken weissen, mit Beiacetat einen gelben amorphen Niederschlag, mit Baryumchlorid eine schwache, pulverig krystallinische Fällung. Die Natrium- und Kaliumsalze sind zerfliesslich.

Acetylendicarbonsäuredijodidsilber $C_4O_4J_2Ag_2$.

Im Exsiccator getrocknet ergab dasselbe

	Gefunden	Ber. für $C_4O_2J_2Ag_2$
Ag	36.50	37.18 pCt.

Das Salz ist lichtbeständig; beim Kochen mit Wasser scheidet es unter Gasentwicklung Jodsilber aus. Die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung ist jodfrei und reagirt stark sauer.

Acetylendicarbonsäuredijodidbaryum $C_4O_4J_2Ba + 3H_2O$ ist in Wasser löslich und krystallisirt daraus anscheinend mit 3 Molekülen Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $C_4O_4J_2Ba + 3H_2O$
Ba	24.58	24.83 pCt.

Die Wasserbestimmung konnte nicht scharf zu Ende geführt werden, da bei der zum Austreiben des Wassers nöthigen Temperatur von 120° bereits eine Zersetzung des Salzes stattfand. Nach 18stündigem Trocknen betrug der Gewichtsverlust, der aber noch nicht ganz beendet war.

	Gefunden	Ber. für $C_4O_4J_2Ba + 3H_2O$
H_2O	8.47	9.71 pCt.

Die Resubstitution des Jods durch Wasserstoff, welche über die Zugehörigkeit dieser Säure zur Fumarsäure oder zur Maleïnsäure entscheiden muss, werde ich demnächst ausführen.

Propargylsäuredijodid (Dijodacrylsäure) $CJH = CJ - CO_2H$

Die Säure wird am schnellsten gewonnen, wenn man moleculare Mengen Propargylsäure und Jod in Chloroform gelöst 5—6 Stunden im Rohr auf 100° erwärmt; in der Kälte geht die Reaction auch bei Zusatz von Eisenjodür nur langsam vor sich. Die Chloroformlösung giebt nach dem Abdunsten und zweimaligen Umkrystallisiren des Rückstandes aus Chloroform die Säure in wasserklaren Prismen krystallisirt. Sie schmilzt bei 104°, ist in Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, schwerer in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_3O_2H_2J_2$
C	10.93	11.14 pCt.
H	0.71	0.62 «
J	78.65	78.33 «

Ihre mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Beiacetat einen amorphen Niederschlag, mit Silbernitrat zunächst eine weisse Milch, die sich alsbald zu glänzenden Blättchen verdichtet. Das Baruym-, Natrium- und Kaliumsalz sind in Wasser leicht löslich.

Das Propargylsäuredijodidsilber $C_3J_2O_2Ag$ ergab nach dem Trocknen bei 45°

	Gefunden	Ber. für $C_3O_2J_2Ag$
Ag	24.91	25.18 pCt.

Das Salz ist lichtbeständig. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich zu Jodsilber unter Auftreten eines eigentümlichen Geruchs. Bei trocknem Erhitzen findet schon wenig über 100° Zersetzung statt, während der charakteristische Geruch nach Jodacetylen auftritt.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

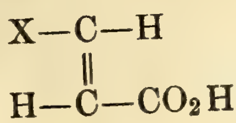
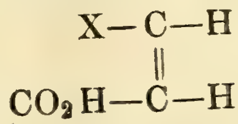
655. A. Holt: Versuche zur Stereochemie der Erukasäure und Brassidinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

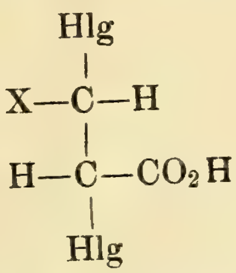
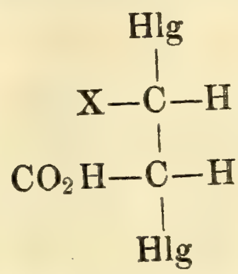
Die geistvolle Theorie von J. Wislicenus, welche viele, bisher schwer verständliche Isomerien ungesättigter Verbindungen durch Raumformeln erklärt, erregt auch dadurch ein hervorragendes Interesse, dass sie zahlreiche concrete Fragen aufzustellen gestattet, deren experimentelle Beantwortung zur Bestätigung oder Widerlegung der Theorie führen muss.

In der folgenden Untersuchung, die ich nach einem mir von Hrn. Prof. Liebermann vorgeschlagenen Arbeitsplan über die Halogenirungsproducte der Eruka- und Brassidinsäure ausgeführt habe[1]), habe ich zahlreiche Thatsachen aufgefunden, welche nur im Lichte der Wislicenus'schen Theorie ihre volle Erklärung finden.

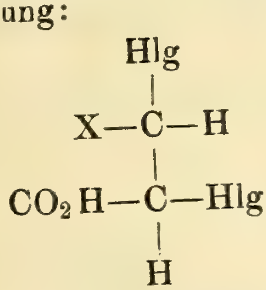
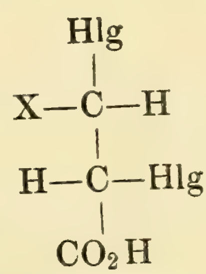
Zum besseren Verständniss erlaube ich mir zunächst einige im Sinne der Wislicenus'schen Hypothese aus einander abgeleitete Raumformeln zusammenzustellen, welche übrigens bereits fast sämmtlich von Wislicenus direct oder indirect angegeben sind:

Sind: I.  und II. 

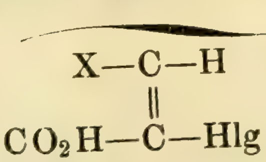
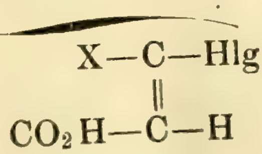
die Raumformeln beliebiger Glieder der Oelsäure- und Elaïdinsäurereihe — wobei es zunächst gleichgültig ist, welche Formel der einen oder der anderen Reihe zuertheilt wird — so haben deren Halogenadditionsproducte (Hlg = Halogen) die resp. Formeln:

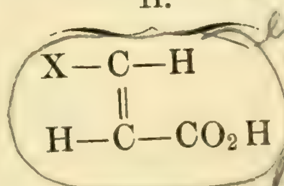
I.  und II. 

welche für die Halogenwasserstoffabspaltung durch Drehung in die bevorzugtere Stellung:

I.  und II. 

übergehen. Werden diese Verbindungen durch Abspaltung von einem Molekül Halogenwasserstoff in die monosubstituirten ungesättigten Säuren übergeführt, so müssen letztere folgende Formeln haben:

I.  oder 

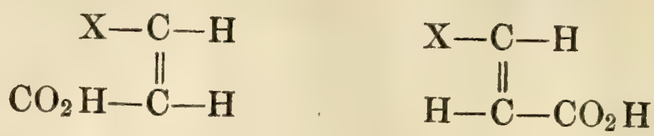
II. 

[1]) Diese Arbeit war bereits früher in meinem Laboratorium von den Herren Elfeldt (diese Berichte XXIII, 2533) und Brunck vorübergehend in Angriff genommen worden. Soweit die Erfahrungen und Analysen derselben hier benutzt sind, wird dies im Text angegeben werden.

Liebermann.

Gelingt es nun, das Halogenatom ohne weitere Veränderung dur Wasserstoff zu resubstituiren, so muss

aus I aus II



werden, d. h. durch diese drei Umformungen müsste man nac Wislicenus' Theorie von einem Gliede der Oelsäurereihe zu de entsprechenden Gliede der Elaïdinsäurereihe gelangen und umgekehr Ferner müssten die Monosubstitutionsproducte, welche man von einen Additionsproduct der Oelsäurereihe aus darstellt, der Reihe de Elaïdinsäure angehören, und umgekehrt.

Diese Anforderungen der Theorie haben sich im Verlauf de Untersuchung fortwährend und ausnahmslos bestätigt.

Auch noch in anderer Richtung konnte eine Bestätigung de Theorie festgestellt werden.

Von den beiden Halogenadditionsproducten muss das eine — hier das unter I. aufgeführte — leichter zwei Moleküle Halogenwasserstoff verlieren, als das andere (II), weil sich in dieser Formel zwei Moleküle Halogen und Wasserstoff gegenüberstehen. Dieser Fall tritt sehr deutlich wie bei den Brom-, so bei den Chloradditionsproducten ein: in beiden Fällen verhält sich in dieser Weise das Additionsproduct der Erukasäure. Der Erukasäure kommt daher, wie schon Wislicenus annimmt, die Formel I, der Brassidinsäure die Raumformel II zu.

Die vorstehend angedeuteten Versuche erforderten zu ihrer Ausführung:

1) Die Addition von Halogen.
2) Die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff, aus Natriumamalgam und aus Natrium und Alkohol.
3) Die Behandlung mit alkoholischem Kali.

Zu ihrer Beweiskraft war daher der Nachweis zu führen, dass unter den Bedingungen des Versuchs durch diese Reagentien allein eine Umlagerung nicht stattfindet. Im Folgenden ist dieser Nachweis erbracht.

Von den Additionsproducten der Eruka- und Brassidinsäure sind bisher nur das Erukasäuredibromid (Schmelzpunkt 42—43°) von Otto[1]) und das Brassidinsäuredibromid (Schmelzpunkt 54°) von Hausknecht[2]) dargestellt worden. Ferner hat Haussknecht vom

[1]) Otto, Ann. Chem. Pharm. 135, 226.
[2]) Haussknecht, Ann. Chem. Pharm. 143, 40.

[E]rukasäuredibromid aus durch Entziehung von einem Molekül Brom[w]asserstoffsäure die von ihm als »Monobromerukasäure« bezeichnete [V]erbindung erhalten. Das aus dem Brassidinsäuredibromid durch [E]inwirkung von alkoholischem Kali darstellbare Monobromsubstitutions[p]roduct war bisher nicht bekannt; und wurde von Hrn. stud. R. Brunck [i]n hiesigen Laboratorium durch fünfstündiges Kochen des Brassidin[s]äuredibromids mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis dar[g]estellt. Diese Verbindung $C_{22}H_{41}BrO_2$, von welcher später gezeigt [w]ird, dass sie nicht den Namen Monobrombrassidinsäure, sondern [M]onobromerukasäure erhalten muss, krystallisirt in schönen, [g]länzend weissen, leicht verfilzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 415°.

	Gefunden Brunck		Berechnet für $C_{22}H_{41}BrO_2$
Br	19.10	19.49	19.13 pCt.

Der von mir durch Einleiten von Salzsäuregas in die methyl[a]lkoholische Lösung erhaltene Monobromerukasäuremethyl[e]ster, $C_{23}H_{43}BrO_2$, schmilzt bei 18—19°.

Erukasäuredichlorid und Brassidinsäuredichlorid.

Die Addition von Chlor an Erukasäure und Brassidinsäure ist [v]on den Herren Elfeldt und Brunck angefangen, und von mir zu Ende geführt worden. Da beim Einleiten von Chlor in eine Lösung [d]ieser Säuren in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur sich durch gleichzeitige Substitution viel Salzsäure entwickelt, so muss die Chlorirung in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis ausgeführt werden. Nach dem Abblasen des überschüssigen Chlors durch einen scharfen Luftstrom wird das Chloroform abdestillirt, und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so aus der Erukasäure das Erukasäuredichlorid, $C_{22}H_{42}O_2Cl_2$, in weissen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 46°.

	Gefunden Brunck	Berechnet für $C_{22}H_{42}O_2Cl_2$
Cl	17.07	17.40 pCt.

Der Erukasäuredichloridmethylester, $C_{21}H_{41}Cl_2 . CO_2CH_3$ schmilzt bei 30.5°.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{44}O_2Cl_2$
Cl	16.42	16.75 pCt.

Das in derselben Weise aus Brassidinsäure dargestellte Brassidinsäuredichlorid, $C_{22}H_{42}O_2Cl_2$, krystallisirt in atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 65°. Der Brassidinsäuredichloridmethylester, $C_{21}H_{41}Cl_2 . CO_2CH_3$, schmilzt bei 42.5°.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{44}O_2Cl_2$
Cl	16.68	16.75 pCt.

Beide Dichloride sind unlöslich in Wasser und kaltem ca. 60 pr-centigem Alkohol, leicht löslich in allen gewöhnlichen organische Lösungsmitteln. Aus Alkohol scheiden sie sich, wie viele Deriva der Eruka- und Brassidinsäure beim Verdünnen gern ölig ab, erstarre aber dann nach einigem Verweilen im Eisschrank.

Verhalten der Erukasäure gegen Natriumamalgam, sowi gegen Natrium und Alkohol.

Ueberschüssiges, zweiprocentiges Natriumamalgam in alkoholische Lösung ist selbst bei mehrtägigem Kochen, auch unter erhöhter Druck, ohne Einwirkung auf Erukasäure. Sie konnte fast quantitati (96 pCt.) wiedergewonnen und durch ihre Eigenschaften sowie de Schmelzpunkt ihres Dibromids 42° identificirt werden [1]). Nicht ander verhält sich die Säure gegen Natrium in absolut alkoholischer siedende Lösung: sie wurde in einer Ausbeute von 98 pCt. rein zurückerhalten.

Verhalten der Brassidinsäure gegen Natriumamalgam, sowie gegen Natrium und Alkohol.

Unter den oben angeführten Bedingungen bleibt auch Brassidinsäure unverändert: die Ausbeuten waren gut, der Schmelzpunkt der zurückerhaltenen Säuren lag bei 60°, der, des aus ihr erhaltenen Dibromides bei 54°.

Es werden also bei der Einwirkung von Natriumamalgam, oder von Natrium auf die siedenden alkoholischen Lösungen die Säuren weder reducirt, noch lagern sie sich in einander um. Ebensowenig geschieht dies durch Erhitzen mit alkoholischem Kali von der im Weiteren angegebenen Concentration bis zu Temperaturen von 150°. Beide Säuren wurden in guter Ausbeute unverändert zurückerhalten, und durch ihre Eigenschaften näher charakterisirt.

Verhalten der Brom- und Chloradditionsproducte der Erukasäure und Brassidinsäure gegen Natriumamalgam, sowie gegen Natrium und Alkohol.

Diese Reaction ist schon von Otto (loc. cit.) für das Erukasäuredibromid dahin angegeben worden, dass durch Natriumalmagam Erukasäure regenerirt wird; ebenso fand Haussknecht (loc. cit.), dass durch die gleiche Reaction Brassidinsäuredibromid in Brassidinsäure übergeführt

---

[1]) Die Identificirung der Säuren geschah vielfach durch die Dibromide, welche durch Bromiren in Chloroform glatt entstehen, und beim Verdunsten des Lösungsmittels sich gut krystallisirt ausscheiden. Gleichzeitig ist eine Unterscheidung der, der Brassidinsäure ähnlichen Behenolsäure dadurch gegeben, dass, während Erukasäure und Brassidinsäure ein Molekül Brom sofort entfärben, die Entfärbung seitens der Behenolsäure sehr träge vor sich geht.

wird. Ein Analogon dazu ist der Uebergang des Elaïdinsäuredibromids in Elaïdinsäure, welchen Overbeck[1]) mittelst Natriumamalgam ausführte. Der Bedeutsamkeit wegen, welche diese Thatschen für die folgenden Versuche besitzen, habe ich aber auch diese Reactionen wiederholt.

Erukasäuredibromid geht bei dreistündigem Kochen mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung glatt in Erukasäure über. Die Säure zeigt den Schmelzpunkt 33°, das aus ihr dargestellte Dibromid schmilzt bei 43°.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{42}O_2Br_2$
Br	32.00	32.13 pCt.

Natrium in absolut alkoholischer Lösung hat dieselbe Wirkung. Es wurde Erukasäure erhalten, welche sich als solche durch ihre Eigenschaften zu erkennen gab.

Brassidinsäuredibromid wird nach Haussknecht langsam durch Natriumamalgam zu Brassidinsäure regenerirt. Die Reaction verläuft dagegen glatt und rasch bei dreistündigem Kochen. Die erhaltene Brassidinsäure schmolz bei 60° wie das Ausgangsmaterial und gab ein Dibromadditionsproduct vom Schmelzpunkt 54°.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{42}O_2Br_2$
Br	31.90	32.13 pOt.

Durch Natrium und Alkohol wird aus Brassidinsäuredibromid gleichfalls Brassidinsäure zurückgebildet, welche als solche durch ihre Eigenschaften erkannt wurde.

Erukasäuredichlorid geht durch dreistündiges Kochen mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in Erukasäure über, welche durch Krystallisation von einer geringen Menge chlorhaltiger Substanz getrennt, den Schmelzpunkt 32° zeigte, und ein Dibromid vom Schmelzpunkt 41° lieferte.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{42}O_2Br_2$
Br	32.02	32.13 pCt.

Erukasäuredichlorid in siedender alkoholischer Lösung wird durch die Einwirkung von Natrium in ein schwach chlorhaltiges Product übergeführt, aus welchem sich reichlich Erukasäure isoliren liess. Die geringe Menge chlorhaltiger Substanz, welche in den Mutterlaugen blieb, erwies sich als die im Folgenden als »Monochlorbrassidinsäure« bezeichnete Substanz, deren Bildung weiter unten näher erklärt wird.

Wird das Brassidinsäuredichlorid in gleicher Weise, wie oben angegeben, der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen, so resultirt ein Reactionsproduct, welches nach einmaliger Krystalli-

[1]) Overbeck, Annalen 140, 47 und Journ. für prakt. Chem. [2] 93, 227.

sation chlorfrei ist, den Schmelzpunkt 60° zeigt, und alle Eigenschaft[en] der Brassidinsäure aufweist. Natrium reagirt auf die alkoholisch[e] Lösung des Brassidinsäuredichlorids gleichfalls dem Obigen en[t]sprechend. Die Hauptmasse des Reactionsproductes ergab sich a[ls] Brassidinsäure, während aus den Mutterlaugen noch geringe Menge[n] chlorhaltiger Substanz vom Schmelzpunkt 40 — 42° isolirbar ware[n], welche sich als die später als »Monochlorerukasäure« bezeichnete Sub[-]stanz erwies, und wofür die Erklärung nachher gegeben wird.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass sowohl die Dibromide wie die Dichloride beider Säuren mit Natriumamalgam oder Natriu[m] und Alkohol ganz regelmässig die Ausgangssäuren zurückbilden, un[d] eine Umlagerung in die Isomeren niemals stattfindet. Das Auftrete[n] geringer Mengen Monochlorsäuren erklärt sich als eine Nebenreactio[n] des freien Alkalis, durch welches ein Molekül Salzsäure abgespalte[n] wird und diejenigen Säuren entstehen, welche im Folgenden mittels alkoholischem Kali gewonnen und näher untersucht sind.

Monochlorsubstitutionsproducte der ungesättigten Säuren aus den Dichloriden durch alkoholisches Kali.

Wie auf die Dibromide, so wirkt alkoholisches Kali auch auf die Dichloride zunächst unter Entziehung von einem Molekül Salzsäure. Die Reaction ist indessen erst eine vollständige, wenn die Dichloride mit überschüssigem, alkoholischem Kali (dem Anderthalbfachen der theoretischen Menge) 8—10 Stunden auf 120—130° erhitzt werden. Beide Monochlorsäuren sind leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; aus verdünntem Alkohol scheiden sie sich gewöhnlich als Oele ab, die bei 0° langsam erstarren.

Monochlorerukasäure[1]), $C_{22}H_{41}ClO_2$, erhalten durch Erhitzen von Brassidinsäuredichlorid mit alkoholischem Kali auf 130° bildet eine krümliche Krystallmasse vom Schmelzpunkt 37.5 bis 38°.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{41}O_2Cl$
Cl	9.58	9.53 pCt.

Monochlorbrassidinsäure[1]), $C_{22}H_{41}ClO_2$, entsteht aus Erukasäuredichlorid, und bildet eine körnige Krystallmasse vom Schmelzpunkt 42°.

	Gefunden	Brunck	Ber. für $C_{22}H_{41}O_2Cl$
Cl	9.18	9.34	9.53 pCt.

---

[1]) An dieser Stelle habe ich bereits den monohalogensubstituirten Säuren diejenigen Namen beigelegt, welche ihnen zufolge der weiteren Untersuchung zuertheilt werden müssen.

Verhalten der monohalogensubstituirten ungesättigten Säuren gegen Natrium und Alkohol.

Da sich aus vorstehenden Versuchen mit grosser Sicherheit ergeben hat, dass weder Natriumamalgam noch Natrium in Alkohol eine Umlagerung der Ausgangssäuren veranlassen, und den Additionsproducten ihr Halogen einfach und ohne Umlagerung entziehen, so darf man schliessen, dass auch die Halogensubstitutionsproducte durch derartigen nascirenden Wasserstoff keine Umlagerung erleiden, und nicht über die Stufe der ungesättigten Säuren hinaus reducirt werden. Die obigen Prüfungen wurden deshalb auch immer zugleich mit Natrium und Alkohol ausgeführt, weil es mit Natriumamalgam nicht gelang, aus den halogensubstituirten Säuren ein halogenfreies Product zu erhalten. Die Reaction mit Natrium wurde stets so ausgeführt, dass zu der gelinde siedenden, absolut alkoholischen Lösung der halogensubstituirten Säuren solange Natrium in dünnen Scheibchen zugegeben wurde, bis die Wasserstoffentwickelung anfing, träge zu werden. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird der Alkohol abdestillirt und die Seife in üblicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Monobromerukasäure, $C_{22}H_{41}BrO_2$, (aus Brassidinsäuredibromid) vom Schmelzpunkt 41.5° lieferte ein bei 31° schmelzendes Rohproduct, welches nach dem Umkrystallisiren scharf die Eigenschaften der Erukasäure zeigte: Schmelzpunkt 33°.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{42}O_2$
C	78.00	78.10 pCt.
H	12.54	12.42 »

Das aus der so gewonnenen Erukasäure erhaltene Dibromid schmolz bei 41°, dem bekannten Schmelzpunkt des Erukasäuredibromids.

Monochlorerukasäure, $C_{22}C_{41}ClO_2$ (aus Brassidinsäuredichlorid), vom Schmelzpunkt 37° gab gleichfalls Erukasäure, welche den Schmelzpunkt 33° besass.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{42}O_2$
C	77.89	78.10 pCt.
H	12.60	12.42 »

Das aus dieser Erukasäure erhaltene Dibromid schmolz richtig bei 42°.

Monobrombrassidinsäure $C_{22}H_{41}BrO_2$ (aus Erukasäuredibromid) vom Schmelzpunkt 34° giebt bei der auf obige Weise ausgeführten Resubstitution Brassidinsäure, welche bei 60° schmilzt und durch Bromaddition glatt das bei 52° schmelzende Brassidinsäuredibromid liefert.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{42}O_2$
C	77.98	78.10 pCt.
H	12.60	12.42 »

Monochlorbrassidinsäure, $C_{23}H_{41}ClO_2$ (aus Erukasäuredichlorid), vom Schmelzpunkt 41⁰ wird durch Natrium gleichfall in Brassidinsäure übergeführt, als welche sie durch ihre Eigenschafte erkannt wurde: Schmelzpunkt der Säure 59⁰; Schmelzpunkt des au ihr erhaltenen Dibromids 54⁰.

Demnach gehen die aus den Halogenadditonsproducten de Erukasäure erhaltenen Monohalogensäuren in Brassidinsäure übe und sind daher als Monohalogenbrassidinsäuren aufzufassen Ebenso gehen die aus den Halogenadditionsproducten de Brassidinsäure erhaltenen Monohalogensäuren in Erukasäure über und müssen folglich als Monohalogenerukasäuren bezeichnet werden. Diese Versuchsresultate stehen in völligem Einklange mit der oben entwickelten Folgerung der Wislicenus'schen Theorie.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Halogenadditionsproducte bei höheren Temperaturen (150—220⁰).

Wie eingangs bereits hervorgehoben, geht die Entziehung von zwei Molekülen Halogenwasserstoffsäure und Bildung von Behenolsäure aus den Halogenadditionsproducten der Erukasäure leichter vor sich, als aus den entsprechenden Verbindungen der Brassidinsäure. Haussknecht[1]) hat bereits hervorgehoben, dass Behenolsäure aus Erukasäuredibromid bei 150⁰, aus Brassidinsäuredibromid dagegen erst bei 220⁰ entsteht. Meine Versuche bestätigen dies und erweitern es auch auf die entsprechenden Chloradditionsproducte. Die Versuche wurden alle mit der 4—5fachen Menge alkoholischen Kalis ausgeführt. Ich erhielt so aus Erukasäuredibromid bei beständigem Erhitzen auf 150⁰ fast quantitativ (97 pCt. der Theorie) Behenolsäure. Dieselbe schmolz bei 58⁰ und gab bei der Analyse

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}O_2$
C	78.49	78.60 pCt.
H	12.10	11.90 »

Ferner wurde sie durch den Schmelzpunkt 83⁰ [2]) ihres leicht zugänglichen Tetrabromids $C_{22}H_{40}O_2Br_4$ identificirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}C_2Br_4$
Br	48.16	48.78 pCt.

Brassidinsäuredibromid giebt unter genau gleichen Versuchsbedingungen (150⁰) keine Behenolsäure, sondern ein reichlich Brom enthaltendes Product vom Schmelzpunkt 42⁰, welches alle Eigenschaften der Monobromerukasäure zeigt, und in Erukasäure übergeführt werden konnte. Wird dagegen das Reactionsgemisch auf 220—230⁰ erhitzt, so findet die Bildung von Behenolsäure statt, doch konnten aus 4 g Dibromid nur 1.2 g Behenolsäure neben 1.4 g Monobromerukasäure isolirt werden. Erukasäuredichlorid mit alkoholischem Kali

[1]) Haussknecht, Ann. Chem. Pharm. 140, 43.

[2]) Haussknecht (l. c.) giebt den Schmelzpunkt zu 77⁰ an.

10 Stunden auf 170° erhitzt, lieferte 85 pCt. der theoretischen Ausbeute an Behenolsäure vom Schmelzpunkt 57°, kenntlich durch ihr Verhalten gegen Brom: Das aus ihr erhaltene Behenolsäuretetrabromid schmolz bei 83°. Dagegen ergab Brassidinsäuredichlorid bei derselben Temperatur keine Behenolsäure, wohl aber eine gute Ausbeute an Monochlorerukasäure, Schmelzpunkt 37°.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{41}O_2Cl$
Cl	9.37	9.53 pCt.

Die hier besprochenen Reactionen der Erukasäure und Brassidinsäure nebst ihren Derivaten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Schmp.	Natrium-amalgam giebt	Natrium und Alkohol giebt	alkoholisches Kali giebt bei:
Erukasäure	33.5	Erukasäure	Erukasäure	bis 150° Erukasäure
Brassidinsäure	60°	Brassidinsäure	Brassidinsäure	bis 150° Brassidinsäure
Erukasäure-dibromid	42–43°	Erukasäure	Erukasäure	100° Monobrombrassidinsäure 190° Behenolsäure
Erukasäure-dibromid	46°	Erukasäure	Erukasäure (Monochlorbrassidinsäure)	120° Monochlorbrassidinsäure 170° Behenolsäure
Brassidinsäure-dibromid	54°	Brassidinsäure	Brassidinsäure	100° Monobromerukasäure
Brassidinsäure-dichlorid	65°	Brassidinsäure	Brassidinsäure (Monochlorerukusäure)	130° Monochlorerukasäure
Monobrom-[1] erukasäure	41.5°		Erukasäure	
Monochlor-[2] erukasäure	37.5°		Erukasäure	
Monobrom-[3] brassidinsäure	34°		Brassidinsäure	
Monochlor-[4] brassidinsäure	42°		Brassidinsäure	

Ich beabsichtige, diese Arbeit weiter fortzusetzen.

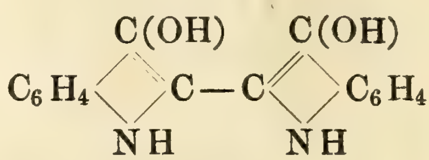
Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

[1]) Aus Brassidinsäuredibromid.
[2]) Aus Brassidinsäuredichlorid.
[3]) Aus Erukasäuredibromid.
[4]) Aus Erukasäuredichlorid.

656. C. Liebermann und F. Dickhuth: Ueber Acetylindigweiss und Acetylindigo.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor einiger Zeit[1]) hat der Eine von uns gelegentlich anderer Acetylleukofarbstoffe auch ein in schönen Nadeln krystallisirendes Diacetylindigweiss, $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2N_2O_2$, beschrieben, welches durch Behandlung von Indigo mit einer Mischung von Zinkstaub, essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid erhalten wird. Unter Berücksichtigung der nach A. von Baeyer's Untersuchungen wohl wahrscheinlichsten Formel des Indigweiss



musste es auffallen, dass hier bei der acetylirenden Reduction, statt vier nur zwei Acetyle in das Molekül eingetreten sind. Da bei erneuten Darstellungen immer dieselbe Substanz erhalten wurde:

	Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_4$
C	68.71	—	68.96 pCt.
H	5.07	—	4.59 »
N	—	7.85	8.05 »

und auch eine, von dieser Substanz ausgehende, wiederholte acetylirende Reduction zu keiner höheren Acetylirungsstufe führte, schien ein etwas näherer Einblick in die Constitution des Acetylindigweiss erwünscht.

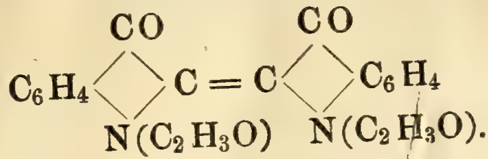
Bei der Verfolgung dieses Zieles wurde alsbald eine schöne rothe Farbreaction beobachtet, welche das Acetylindigweiss zeigt, wenn man es in eisessigsaurer Lösung mit einem Tropfen einer Salpetersäure von 1.20 specifischem Gewicht einen Augenblick schwach erwärmt.

Die nächstliegende Annahme, dass es sich hier um eine Nitro- oder Nitrosoverbindung handeln möchte, fand indess in der Analyse der leicht gewinnbaren, rothen Substanz keine Bestätigung; erhält man ganz ähnliche rothe Farbreactionen und Verbindungen, wenn man die eisessigsaure Lösung des Acetylindigweiss mit Spuren Chlor oder Brom versetzt. Es schien hier also nichts Anderes als eine Oxydation vorzuliegen, und dies wurde auch durch den Versuch in der Weise bewiesen, dass die rothe Substanz aus der weissen auch durch Erwärmen der letzteren mit kleinen Mengen Chromsäure in Eisessig erhalten werden konnte.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 442.

Diacetylindigo,



Am besten erhält man die fragliche Substanz, indem man das fein zerriebene Diacetylindigweiss in seinem etwa 70 fachen Gewicht Eisessig aufschlämmt, und in die Flüssigkeit salpetrige Säure (aus Natriumacetat und Eisessig entwickelt) einleitet. Die Mischung färbt sich, indem die Substanz allmählich in Lösung geht, nach einigen Minuten erst gelb, dann braunroth und schliesslich, wobei gelindes Erwärmen zulässig, schön roth. Wird jetzt das Einleiten unterbrochen und filtrirt, so setzt die Flüssigkeit in kurzer Zeit die Verbindung in schönen karminrothen Krystallblättchen ab.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich und in den meisten üblichen Lösungsmitteln recht schwer löslich; auch ist es nicht zweckmässig sie aus hochsiedenden Lösungsmitteln umzukrystallisiren, da sie dabei leicht etwas Acetyl verliert und einen Stich ins Violette annimmt. Am besten krystallisirt man sie aus Benzol um, in dem sie sich mit prächtig rother Farbe löst. Die Lösung zeigt einen charakteristischen Absorptionsstreifen von D bis gegen E hin. Aus der Benzollösung erhält man kleine glänzende rothe Krystalle, welche unter der Lupe das Aussehen spitzer tetragonaler Pyramiden darbieten. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch, ist aber der tiefen Färbung wegen schlecht zu erkennen.

	Gefunden				Ber. für $C_{20}H_{14}N_2O_4$
C	68.70	69.10	—	—	69.36 pCt.
H	4.40	5.00	—	—	4.05 »
N	8.65	8.56	7.99	8.09	8.09 »

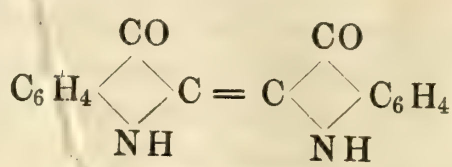
Dass die Verbindung noch das ungespaltene Molekül des Indigos besitzt, lässt sich leicht nachweisen. Erwärmt man sie mit verdünntem Alkali, so geht sie leicht und vollständig in Indigo über, dessen Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_2$
C	72.77	72.75	73.28 pCt.
H	4.34	4.40	3.81 »
N	—	10.86	10.68 »

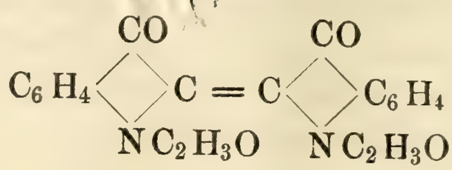
Der so erhaltene Indigo ist etwas stärker in Eisessig löslich, als der gewöhnliche, dies rührt aber offenbar nur von seiner grossen Reinheit und relativ feinen Vertheilung her. Dass die Verbindung nicht etwa das ähnlich zusammengesetzte Indoïn ist, ergiebt sich daraus, dass sie sich in wässriger schwefliger Säure nicht löst.

Concentrirte Schwefelsäure löst Diacetylindigo mit grüner Farbe beim Erwärmen schlägt die Farbe unter Bildung von Indigosulfosäure in Blau um.

Dem Indigo kommt nach von Baeyer die Formel



zu. Der Diacetylindigo kann hiernach nur die Constitution:



d. h. die Acetylgruppen am Stickstoff haben. Dieselbe Stellung kommt nach Obigem natürlich auch den Acetylgruppen im Diacetylindigweiss zu.

Der Nachweis, das der Stickstoff im Indigo in Form einer Imidgruppe vorhanden ist, ist von Baeyer erst auf ziemlich umständlichem Wege durch Darstellung des Diäthylindigo [1]) aus dem Aether des Pseudoisatin-α-oxims gelungen. Allerdings ist schon zwanzig Jahre vorher ein Dibenzoylindigo von Schwartz [2]), dieser aber als eine braune amorphe Masse beschrieben worden, die keineswegs die Kennzeichen einer reinen Verbindung an sich trägt und wohl deshalb wenig Beachtung gefunden hat; auch liegt für dieselbe keinerlei Nachweis vor, an welches Element die Benzoylgruppen gebunden sind.

Da der Acetylindigo demnach als weitere Stütze für die Imidgruppe des Indigo ein gewisses Interesse besitzt, so ergab sich die Frage, ob er denn nicht auch durch directe Acetylirung des Indigos dargestellt werden könne. Auch war es wünschenswerth, die Constitution des indirect erhaltenen Productes mittelst der directen Acetylirung zu beweisen.

Gegen alles Erwarten stellte es sich hierbei heraus, dass die directe Acetylirung des Indigos mit überraschender Leichtigkeit gelingt, und nur offenbar bisher der Versuch nie in geeigneter Weise ausgeführt worden ist. Behufs Acetylirung des Indigos ist es nur nöthig, einer kochenden Mischung von Indigo mit viel Essigsäureanhydrid (in welcher letzteren der Indigo noch ganz unverändert bleibt) Chloracetyl zuzusetzen. Alsbald stellte sich eine intensiv rothe Lösung her, die sich bei $^1/_2 - 1$ stündigem Kochen immer tiefer färbt. Filtrirt man dann die siedende Flüssigkeit vom unveränderten Indigo ab, so krystallisirt

[1]) Diese Berichte XVI, 2202.

[2]) Jahresberichte der Chemie 1863, 557.

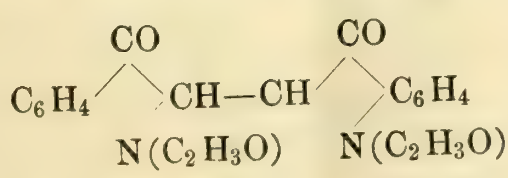
nach 24 Stunden aus dem Filtrat ein grosser Theil des Diacetylindigos. Letzterer besitzt ganz die Eigenschaften des oben beschriebenen Products. Aus Benzol umkrystallisirt ergab er bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2O_4$
C	69.23	69.36 pCt.
H	4.39	4.05 »
N	8.38	8.09 »

Die Acetylirung des Indigos geht auch bereits, wenn auch weniger gut, vor sich, wenn man der kochenden Mischung von Indigo und Essigsäureanhydrid etwas starke Salzsäure zufügt, indem sich unter diesen Bedingungen bekanntlich in Folge eines umkehrbaren Processes Chloracetyl bildet[1]).

Sehr auffallend erscheint die rothe Farbe des Diacetylindigos. Bei den Acetylverbindungen der Farbstoffe, wo allerdings hauptsächlich nur die der gelb- oder rothgefärbten Substanzen bekannt sind, sind wir im Allgemeinen gewöhnt, die Farbe nur heller werden, aber keineswegs so schroff wechseln zu sehen, wie hier vom Blau zu Roth. Selbst bei den Anilinfarben zeigen die von O. Fischer und G. Körner[2]) dargestellten Acetylverbindungen des Tetramethyl-*p*-rosanilins und des Pentamethyl-*p*-rosanilins nur den weniger ungewöhnlichen Uebergang von Violett zu Grün. Neuerlich führt allerdings Noelting[3]) die Acetylverbindung des blaugrünen Dimethylamidodiphenyltolylcarbinols gleichfalls als roth an und es ist daher wohl möglich, dass sich diese Eigenthümlichkeit des Farbumschlags bei gewissen Färbungen der Grundsubstanz als eine allgemeinere herausstellen wird. Auch der Benzoylindigo scheint in reinem Zustande nicht braun sondern roth zu sein, wenigstens erhält man eine der des Acetylindigos in der Farbe gleichende Lösung, wenn man Indigo mit Benzoësäureanhydrid und Benzoylchlorid erhitzt.

Da in obigem Acetylindigweiss die Acetylgruppen an Stickstoff gebunden sind, so sollte man nun annehmen, dass in dieser Verbindung noch zwei intacte Hydroxyle enthalten sein müssten, die dann der acetylirten Verbindung dieselbe Löslichkeit in Alkali verleihen sollten, welche das Indigweiss selbst wegen seiner Hydroxylgruppen besitzt. Das Acetylindigweiss ist indessen in kaltem Alkali unlöslich. Es scheint daher, dass die hier vorliegende Verbindung einer tautomeren Form, wie sie von Baeyer in der Indigogruppe als ψ-Form bezeichnet:



[1]) Siehe Gal, Annalen der Chemie Bd. 122, 374 und Bd. 125. 128, sowie Kannonikoff u. Saytzeff, Annalen der Chemie Bd. 185, 191.
[2]) Diese Berichte XVI, 2904.
[3]) Diese Berichte XXIV, 3138.

angehört, in der statt der Carbonyle die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome Wasserstoff aufgenommen haben.

Tetracetylindigweiss, $C_{16}H_8(C_2H_3O)_4N_2O_2$.

Dagegen nimmt Diacetylindigo, wenn man ihn der acetylirenden Reduction, mittelst Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron, unterwirft, zwei Wasserstoffe so, offenbar unter Umwandlung der Carbonyl-Sauerstoffe in Hydroxyle, auf, dass diese acetylirbar werden. Auf diese Weise entsteht eine neue farblose Verbindung, das Tetraacetylindigweiss. Auch diese besitzt noch das volle Indigomolekül, da sie beim Erhitzen in der Flamme rothe Indigodämpfe giebt und beim Kochen mit verdünntem Alkali Indigo abscheidet. Die Verbindung ist sehr schwer löslich; aus viel siedendem Eisessig lässt sie sich umkrystallisiren und fällt daraus im Gegensatz zum Diacetylindigweiss, das in seideglänzenden Nadeln krystallisirt, als schweres sandiges Krystallpulver aus. In kaltem Alkali ist dieselbe unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in Blau umschlägt. Der Schmelzpunkt, bei dem sich die Substanz zersetzt, liegt gegen 258°. Bei der Analyse ergab sie:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_8(C_2H_3O)_4N_2O_2$
C	66.76	66.66	66.83	66.66 pCt.
H	5.07	4.97	4.96	4.62 »
N	—	—	6.34	6.48 »

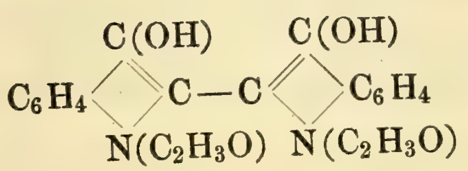
Tautomeres (β-)Diacetylindigweiss, $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2N_2O_2$.

Um im Acetylindigo die Carbonylgruppen nachzuweisen, wurde noch versucht von demselben eine Phenylhydrazinverbindung darzustellen. Acetylindigo (17 Theile) wurde mit wenig heissem Benzol übergossen und die äquivalente Menge Phenylhydrazin (11 Theile) zugefügt. Bei vorsichtigem Erwärmen behufs Lösung des Acetylindigos tritt eine Reaction ein, bei der sich viel Gas, offenbar Stickstoff, entwickelt, während sich allmählich eine krystallinische, weisse, schwerlösliche Verbindung ausscheidet. Diese Substanz ist gleichfalls noch ein Indigoderivat. Erwärmen mit verdünntem Alkali genügt, sie in Indigo zu verwandeln, wobei sie ganz nach Art einer Küpe zunächst farblos bis grünlich in Lösung geht und dann durch den Luftzutritt Indigo ausscheidet. Dass die Verbindung noch die Acetylgruppe enthält, geht daraus hervor, dass beim Kochen derselben mit verdünntem Alkohol, worin sie übrigens äusserst schwer löslich ist, die Lösung bald die charakteristische rothe Farbe der Acetylindigolösung annimmt, und zwar bei fortgesetztem Auskochen mit immer neuen Mengen Spiritus immer von Neuem, bis die gesammte weisse Verbindung umgewandelt ist, was ersichtlich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs

eschieht. Dagegen enthält die Verbindung keinen Phenylhydra-in- oder aus diesem stammenden Anilinrest. Dies geht schon aus er Analyse, zumal dem Stickstoffgehalt der Substanz hervor.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2N_2O_2$
C	69.10	68.96 pCt.
H	4.94	4.59 »
N	8.35	8.05 »

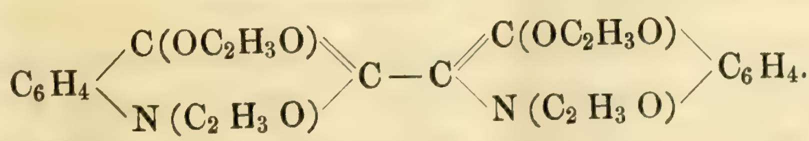
Auch lässt sich nach dem Zerlegen mit verdünntem Alkali im 'iltrat vom Indigo keine Spur Anilin oder Phenylhydrazin nach-veisen. Diese Verbindung ist daher, wie auch ihre Eigenschaften ınd die Analysen zeigen, Diacetylindigweiss, durch eine Reductions-virkung des Phenylhydrazins entstanden. Sie ist offenbar das Cautomere zu der eingangs beschriebenen gleichnamigen Verbindung ınd mag daher die Bezeichnung β erhalten. Von der früher be-chriebenen unterscheidet sie sich äusserlich dadurch, dass sie nicht, vie jene, seideglänzende Nadeln, sondern ein schweres Krystallpulver ›ildet. Sie giebt beim Einleiten von salpetriger Säure in ihre Eis-ssiglösung keinen Acetylindigo und also keine Rothfärbung mehr, leibt vielmehr hierbei fast ganz unverändert. Dagegen löst sie sich, um Beweis der Anwesenheit von Hydroxyl, in kaltem Alkali zu einer ndigoküpe auf. Hiernach besitzt dieses β-Diacetylindigweiss die Con-stitutionsformel:



Dies wird auch noch dadurch bewiesen, dass es, wenn man es mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron behandelt, in dasselbe Tetracetylindigweiss übergeht, welches bereits weiter oben beschrieben ist:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8(C_2H_3O)_4N_2O_2$
C	66.28	66.66 pCt.
H	4.97	4.62 »

Die Constitutionsformel des Tetracetylindigweiss ist demzufolge:



α-Diacetylindigweiss sollte seiner Constitution nach mit Phenylhydrazin sich zu einem Phenylhydrazon verbinden. In eisessigsaurer Lösung tritt zwar in der Kälte schon Braunfärbung ein, es konnte

aber nur das Ausgangsproduct zurückgewonnen werden; in der Wär verläuft die Reaction anscheinend complicirter; doch haben wir v ihrer Verfolgung Abstand genommen, da freundlicher Privatmittheilu nach Hr. Prof. v. Baeyer zur Zeit mit der Untersuchung der Pl nylhydrazinwirkung auf Indigweiss beschäftigt ist.

Organisches Laboratorium d. Technischen Hochschule zu Berl

---

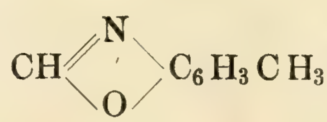
657. Ludwig Limpach: Synthese des sechsten isomeren Dioxytoluols.

(Eingegangen am 23. December.)

Von den sechs theoretisch möglichen isomeren Dioxytoluol fehlt gegenwärtig nur noch eines, nämlich das Homologe des Bren catechins von der Formel $C_6H_3(CH_3)(OH)(OH) = 1:2:3$

Es war vorauszusehen, dass dasselbe auf einem ähnlichen Weg wie das von mir dargestellte Isokreosol[1]) nämlich durch Austausc der Amidgruppe im *m*-Amido-*o*-Kresolmethyläther gegen Hydrox und Abspalten der Oxymethylgruppe zu erhalten wäre. In der Th ist es mir gelungen, durch das oben angedeutete Verfahren zu de gesuchten Dioxytoluol zu gelangen, das ich Isohomobrenzcatechi benennen will.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Isohomobrenzcatechin diente mir der von Hofmann und v. Miller[2]) zuerst erhaltene *m*-Amid *o*-Kresolmethyläther, dessen Constitution diese Forscher dadurch fes stellten, dass sie das entsprechende Amidokresol durch Destillatio mit ameisensaurem Natron in die Methenylverbindung



überführten. Bekanntlich tritt diese Reaction nur dann ein, wenn Amid zum Hydroxyl in der Orthostellung steht.

Im *m*-Amido-*o*-Kresolmethyläther wurde zunächst die Amidgruppe durch Hydroxyl ersetzt. Zu diesem Zwecke wurden 20 g dieses Körpers mit 9.5 g Natriumnitrit diazotirt und das Reactionsproduct

---

[1]) Diese Berichte XXII, 350.

[2]) Diese Berichte XIV, 570.

rch eingeleiteten Dampf bei vorgelegtem Kühler allmählich zum eden erhitzt. Die Zersetzung tritt erst nach längerem Kochen ein. der ersten Zeit geht nur wenig Oel mit den Wasserdämpfen über ch etwa einer halben Stunde verflüchtigt sich die Hauptmenge; erst ch 3 Stunden ist die Destillation beendet. Der Isohomobrenzcatechin-ethyläther geht als ein schweres in Wasser untersinkendes Oel über. r wurde mit Aether aufgenommen und nach Verdunsten des Lösungs-ittels der Destillation unterworfen, wodurch das Product als völlig rbloses Oel erhalten wird. 20 g Base lieferten 11.9 g Isohomo-renzcatechinmethyläther = 60 pCt. der Theorie. Beim Einstellen eine Kältemischung erstarrt der Isohomobrenzcatechinmethyläther Krystallen, die bei 39° schmelzen, er siedet bei 209° (uncorr.) hne Zersetzung zu erleiden. In kaltem Wasser ist der Aether kaum slich, leicht löst er sich in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}O_2$
C	69.30	69.56 pCt.
H	6.89	7.24 »

Der Aethyläther des Isohomobrenzcatechins wird auf ganz ana-oge Weise wie der Methyläther erhalten; als Ausgangsmaterial diente ir der von Städel zuerst dargestellte *m*-Amido-*o*-Kresoläthyläther.

Der Isohomobrenzcatechinäthyläther ist ein farbloses nicht er-tarrendes Oel, das bei 214° (uncorr.) siedet. Im Uebrigen zeigt er ie für den Methyläther angegebenen Eigenschaften.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}O_2$
C	71.16	71.05 pCt.
H	8.14	7.90 »

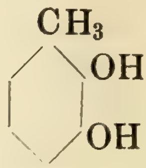
Um zum Isohomobrenzcatechin zu gelangen wird dessen Methyl-äther mit dem 6-fachen Gewicht rauchender Salzsäure in Röhren ein-geschlossen und diese auf 160° während 8 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt und mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Letzteren wird das Isohomo-brenzcatechin destillirt. Beim Einstellen in eine Kältemischung er-starrt es nur sehr schwer zu Krystallen, die bei 47° schmelzen, es siedet bei 238—240° (uncorr.) unter geringer Zersetzung.

Das Isohomobrenzcatechin ist selbst in kaltem Wasser leicht lös-lich, noch leichter löst es sich in Alkohol, Benzol und Chloroform etwas schwerer dagegen in Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid, die den Brenzcatechinen charakteristische grüne Färbung, die jedoch bald verschwindet; auf Zusatz von Ammoniak geht die Grünfärbung in Violett über. Durch neutrales Bleiacetat wird das

Isohomobrenzcatechin als grauweisser Niederschlag vollständig gefäll Es färbt sich bei längerem Stehen an der Luft braun. Die Analy ergab folgende Werthe.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_7H_8O_2$
C	67.79	—	67.59	67.74 pCt.
H	6.80	6.52	6.61	6.45 »

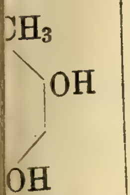
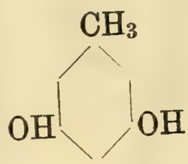
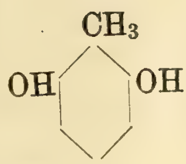
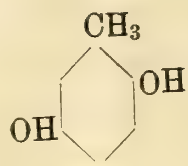
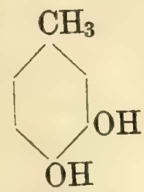
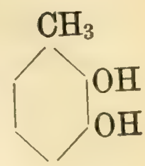
Gemäss seiner Entstehung aus dem *m*-Amido-*o*-Kresol muss als dem Isohomobrenzcatechin folgende Constitution



zukommen. Mit dem in Beilstein's Handbuch als 6. Isomeres aufge führten Isorcin ist der von mir erhaltene Körper nicht identisch Beide Phenole habe ich bezüglich ihrer Eigenschaften genau ver glichen, ihre Verschiedenheit ist aus folgender Tabelle ersichtlich.

	Isorcin	Isohomobrenz-catechin
Schmelzpunkt	87°	47°
Siedepunkt	ca. 260°	238 — 240°
Verhalten gegen		
Eisenchlorid	braungrüne Färbung	grüne Färbung
neutrales Bleiacetat	wird nicht gefällt	wird vollständig gefällt
Chlorkalk	rothe Färbung, die später gelb wird	grüne Färbung, später braun werdend
Ammoniak	bräunliche Färbung, auf Zusatz von Essigsäure farblos	grüne Färbung, auf Zusatz von Essigsäure gelb

Uebrigens macht Senhofer, welcher das Isorcin aus der Tolu oldisulfosäure durch Schmelzen mit Kali erhielt, bezüglich der Con stitution gar keine Angaben, so dass eine Identität des Isorcins mit einem der fünf bereits bekannten Dioxytoluole wahrscheinlich ist. Das Isohomobrenzcatechin ist demnach das letzte der sechs theoretisch möglichen Dioxytoluole. Folgende Tabelle giebt einen Vergleich der Eigenschaften derselben.

…esorcin	(s.) *m*-Orcin	*o*-*o*-Dioxytoluol	Hydrotoluchinon	Homobrenzcatechin	Isohomobrenzcatechin
					
…chmp. … — 104°	Schmp. 107°	Schmp. 63 — 66°	Schmp. 124°	Syrup	Schmp. 47°
Sdp. … — 270°	Sdp. 287 — 290°	—	—	—	Sdp. 238 — 240°

Verhalten gegen Eisenchlorid.

…ünblaue …ärbung	violett-schwarze Färbung	—	bräunlich-roth	grün	grün

Da im Allgemeinen angenommen wird [1]), dass *o*-Amidophenole die Amidgruppe nicht gegen Hydroxyl austauschen lassen, so war es naheliegend, das Eintreten dieser Reaction beim *m*-Amido-*o*-Kresolmethyläther dem Umstande zuzuschreiben, dass statt des freien Phenoles dessen Aether angewandt wurde. Folgender Versuch sollte darüber entscheiden, ob diese Voraussetzung den Thatsachen entspricht: 20 g *o*-Anisidin wurden mit 11 g Natriumnitrit diazotirt und das Reactionsproduct mit überschüssigem Wasser durch Einleiten eines Dampfstromes zum Sieden erhitzt; es trat vollständige Verharzung ein, das Guajacol konnte auch nicht in Spuren mittelst der Eisenchloridreaction nachgewiesen werden. Das Misslingen dieses Versuches spricht also gegen die Annahme, dass die Anwendung des Aethers beim *m*-Amido-*o*-Kresol, Bedingung für das Gelingen der Darstellung des Isohomobrenzcatechins war. Thatsächlich ist die Anwendung der Aether nur die Voraussetzung für eine glatt und dementsprechend mit grösseren Ausbeuten verlaufende Reaction, was folgender Versuch beweist:

10 g *o*-Amido-*p*-Kresolmethyläther wurden in überschüssiger Schwefelsäure gelöst und mit 5 g Natriumnitrit diazotirt. Das Diazoproduct wird mit viel Wasser längere Zeit gekocht und der Kresorcinmethyläther mit Aether ausgeschüttelt. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Kresorcinmethyläther wird durch Destillation vollständig rein erhalten, er schmilzt bei 47° und siedet bei 245.5°.

[1]) Beilstein II, 579.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}O_2$
C	69.49	69.56 pCt.
H	7.33	7.24 »

Während Knecht bei der Darstellung des Kresorcins aus dem *o*-Amido-*p*-Kresol nur 10 pCt. Rohausbeute [1]) erhielt, gelang es durch Anwendung des Methyläthers die theoretische Ausbeute zu erlangen. Gelegentlich der Darstellung des Kresorcinmethyläthers aus dem *o*-Amido-*p*-Kresolmethyläther habe ich letzteren Körper, sowie den *o*-Nitro-*p*-Kresolmethyäther noch etwas genauer untersucht. Der *o*-Nitro-*p*-Kresolmethyläther wurde von Knecht durch Kochen von *o*-Nitrokresol mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl erhalten. Knecht bezeichnet diese Verbindung als ein Oel, dasselbe erstarrt jedoch beim Einstellen in eine Kältemischung zu gelben Prismen, die erst bei 17° wieder schmelzen.

Der *o*-Amido-*p*-Kresolmethyläther schmilzt bei der von Knecht für diesen Körper angegebenen Temperatur 47° [2]), sein Siedepunkt liegt bei 253° (uncorr.) er destillirt unzersetzt.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.

---

658. O. Kühling: Ueber die Hydrazone des Alloxans und seiner Substitutionsproducte.

(Eingegangen am 23. December.)

Vor einigen Jahren hat Pellizari [3]) über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Alloxan berichtet. Er fand, dass die Base das Carbamid (in alkoholischer Lösung) in sein Reductionsproduct, das Alloxantin verwandelt, ohne das erwartete Hydrazon zu bilden. Wenn ich trotzdem versuchte, das letztere herzustellen, so begründete sich meinen Versuch auf die gelegentlich meiner Arbeit »Ueber Azine der Harnsäuregruppe« gemachte Beobachtung, dass Alloxantin sich den Lösungen der Salze von Orthodiaminen gegenüber wie sein Oxydationsproduct, das Alloxan, verhält. Die Untersuchung hat bestätigt, dass salzsaures Phenylhydrazin ein gleiches Verhalten bewirkt.

[1]) Diese Berichte XV, 301.

[2]) Infolge eines im Correcturbogen übersehenen Druckfehlers ist der Schmelzpunkt dieses Körpers in meiner letzten Abhandlung (Berichte XXII, 791) fälschlich bei 111° angegeben.

[3]) Diese Berichte XX, Ref. 811.

Alloxantin und seine Homologen werden, wenn man sie in heisser, wässeriger Lösung mit einer erwärmten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin vereinigt, in die Hydrazone der entsprechenden Alloxane verwandelt. Die Reaction geht unter Entwickelung von Stickstoff und Benzol vor sich. Es findet also sowohl Oxydation des Alloxantins als auch das Phenylhydrazins statt. Es ist wahrscheinlich, dass ein Theil des vom Phenylhydrazin aus dem Alloxantin gebildeten Alloxans im Sinne der Pellizari'schen Reaction oxydirend auf die Base wirkt. Dafür würde die trotz des angewendeten grossen Ueberschusses von Phenylhydrazin wenig quantitative Ausbeute sprechen und die schwer zu entfernenden Verunreinigungen, die nur von den schwer löslichen Alloxantinen herrühren können.

Auffallend bleibt unter dieser Annahme die ausserordentliche Empfindlichkeit der Reaction, welche in einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin durch die geringsten Spuren der Alloxane und Alloxantine beim Erhitzen hervorgerufen wird und sich durch die auftretende Gelbfärbung bemerkbar macht. Der Vorgang kann als guter qualitativer Nachweis für die Körper der Alloxan- und Alloxantingruppe empfohlen werden.

Im Anschluss an diese Versuche habe ich weiterhin das Alloxan und seine Homologen in den Kreis der Untersuchung gezogen und auch aus ihnen unter gleichen Bedingungen die Hydrazone erhalten.

Dieselben zeichnen sich durch ihre ausserordentliche Beständigkeit gegen saure Einflüsse aus. Tagelanges Kochen oder Erhitzen im Rohr mit starker Salzsäure liess die Verbindungen ebenso unverändert, wie die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure; ebensowenig wirkte die bekannte Tafel'sche Reductionsmethode ein. Durch Zink und Essigsäure werden die Verbindungen zwar zersetzt, doch habe ich zur Zeit aus der Reactionslösung noch keine fassbaren Producte isoliren können. Um so empfindlicher sind die Substanzen gegen Alkalien. Schon kurzes Kochen mit Aetzalkalien genügt, um sie vollständig zu zerlegen. Aus den eingedampften Lösungen liessen sich nur braune schmierige Massen, dagegen keine krystallisirten organischen Producte gewinnen. Sogar verdünnte kohlensaure Alkalien wirken bei längerem Kochen in gleicher Weise. Doch ermöglicht es diese Reaction bei zeitiger Unterbrechung einige Zwischenproducte zu isoliren, die im folgenden experimentellen Theile näher beschrieben sind.

Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Alloxan und Alloxantin.

Löst man Alloxan oder Alloxantin in siedendem Wasser und fügt zu der Lösung eine gleichfalls heisse Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, so entsteht momentan unter Entwickelung von Stickstoff

und Auftreten von Benzolgeruch eine starke Gelbfärbung. Es scheide sich ein voluminöser, gelber oder gelbrother Niederschlag ab, de sich beim Kochen der Lösung vermehrt. Dieses Product ist i Wasser und Alkohol fast völlig, in Aether ganz unlöslich; aus vie heissem Eisessig lässt es sich umkrystallisiren. Indessen genügt diese Reinigungsmethode keineswegs, um die Verbindung analysenrein zu erhalten. Die einfach umkrystallisirte Substanz gab Zahlen, die um ganze Procente von den berechneten abwichen. Besser stimmende Zahlen wurden erst erhalten, als die Verbindung häufig mit Wasser ausgekocht, dann in Eisessig gelöst und unter Zusatz von so viel Salzsäure, als die Löslichkeit des Körpers erlaubt, mehrere Stunden am Kühler gekocht wurde. (Der aus Alloxan gewonnene Körper ist übrigens leichter zu reinigen, wie das Product aus Alloxantin). Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung fast vollständig in gelben undeutlich krystallinischen Massen ab, die zur weiteren Reinigung mit Wasser ausgekocht wurden. Die bei 125° getrocknete Substanz, welche übrigens zwischen 298 und 300° unter Zersetzung schmolz, gab bei der Analyse Zahlen, die für die Formel:

$$C_6H_5\,.\,NH\,.\,N = C \Big\langle {CO-NH \atop CO-NH} \Big\rangle CO$$

annähernd stimmten.

	Ber. für $C_{10}H_8N_4O_3$		Gefunden		
C	51.72	51.21	51.46	—	pCt.
H	3.45	3.98	3.78	—	»
N	24.14	—	—	23.76	»

Die Verbindung verhält sich wie eine Säure. Sie löst sich in Aetzalkali und in kohlensauren Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren gefällt. Ihr Verhalten gegen Spaltungsversuche mit Säuren und Reductionsmitteln habe ich in den einleitenden Bemerkungen erwähnt.

Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Tetramethylalloxantin.

Da die substituirten Alloxane schwer zugänglich sind, so empfiehlt es sich zur Darstellung der Phenylhydrazone derselben von den substituirten Alloxantinen auszugehen. — Im vorliegenden Falle wird das nach E. Fischer's Vorschriften dargestellte Tetramethylalloxantin in die siedend heisse Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin allmählich eingegossen. Unter augenblicklicher Gelbfärbung der Flüssigkeit und Entwickelung von Benzol und Stickstoff tritt Abscheidung voluminöser gelber Flocken auf. Nach kurzem Kochen ist die Einwirkung beendet. Die noch siedende Lösung wird vom Niederschlage

durch Filtriren getrennt, der letztere sehr häufig mit Wasser ausgekocht, dann mehrere Stunden in Eisessiglösung mit Salzsäure am Kühler gekocht und schliesslich aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Die Verbindung wird so in feinen gelben Krystallen erhalten, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol wenig leichter löslich, in Aether unlöslich sind. In heissem Eisessig ist der Körper leicht löslich, beim Erkalten der Lösung scheidet er sich grösstentheils wieder aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 261°.

Die Verbindung ist in Alkalien unlöslich. Sie hat keine sauren Eigenschaften.

Analysen:

Ber. für $C_{12}H_{12}N_4O_3$		Gefunden		
C	55.39	54.95	—	pCt.
H	4.64	4.24	—	»
N	21.54	—	21.84	»

Formel:

$$C_6H_5 . NH . N = C<\begin{matrix}CO . N(CH_3)\\CO . N(CH_3)\end{matrix}>CO.$$

Die sauren Eigenschaften des zuerst beschriebenen Körpers rühren von seinen Imidgruppen her. Da in der zweiten Verbindung dieselben substituirt sind, so hat sie keine sauren Eigenschaften.

Der Einfluss der Substituenten zeigt sich auch im Verhalten der Hydrazone gegen Alkalien.

Einwirkung von Na_2CO_3 auf Alloxanphenylhydrazon.

Das Alloxanphenylhydrazon löst sich in wässerigen kohlensauren Alkalien mit rothgelber Farbe. Wird diese Lösung am Rückflusskühler gekocht, so nimmt sie unter Ammoniakentwickelung allmählich eine rein gelbe Farbe an (bei Anwendung von 5—6 g Hydrazon nach etwa einstündigem Kochen). Sobald der rothe Farbenton verschwunden ist, unterbricht man das Erhitzen und versetzt die abgekühlte Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure. Es scheidet sich ein gelber Körper aus, der sich vom Ausgangsproduct durch seine Löslichkeitsverhältnisse scharf unterscheidet. Er ist in heissem Wasser vollständig löslich, beim Erkalten scheidet er sich aus der Lösung grösstenteils wieder aus, in warmem Alkohol löst er sich ziemlich leicht, eine Eigenschaft, die zur Trennung von unzersetztem Hydrazon dient. Das Umkrystallisiren bereitet Schwierigkeiten. Der Körper oxydirt sich beim längeren Erhitzen der wässerigen Lösung. Diese färbt sich dann dunkler und scheidet die Verbindung nicht mehr aus. Es gelingt zuweilen durch Zusatz von Schwefelammonium und Ansäuern einen Theil der Substanz wiederzugewinnen. Doch ist diese Operation stets mit er-

heblichen Verlusten verknüpft. Ich habe deshalb mich meist darauf beschränkt, den Körper in wenig schwach erwärmtem Alkohol zu lösen, die Lösung mit heissem Wasser zu verdünnen und die sich abscheidende Verbindung durch Trocknen im Vacuum zur Analyse vorzubereiten. Die Zahlen sind in Folge dessen nicht sehr genau, wozu auch der hohe Stickstoffgehalt und die Schwerverbrennlichkeit des Körpers beigetragen haben mag.

Ber. für $C_9H_9N_3O_3$		Gefunden
C	52.17	51.67 pCt.
H	4.35	4.09 »
N	20.29	19.85 »

Die Verbindung stellt eine Säure dar. Sie löst sich in kohlensauren Alkalien und wird durch Mineralsäuren gefällt. Diese Eigenschaft, die Entstehungsweise und die Analysenzahlen sprechen dem Körper die Formel

$$C_6H_5.NH.N = CH.CO.NH.COOH$$

zu, enstanden nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH.N = C\begin{array}{l} \diagup CO-NH \diagdown \\ \diagdown CO-NH \diagup \end{array} CO + 2H_2O$$

$$= C_6H_5NH.N = CH.CO.NH.COOH + CO_2 + NH_3.$$

Die Verbindung stellt demnach die »Phenylhydrazidoglyoxylylverbindung der Amidoameisensäure« dar. Der Schmelzpunkt ist 169°.

Einwirkung von Na_2CO_3 auf Dimethylalloxanphenylhydrazon.

Das Dimethylalloxanphenylhydrazon ist nicht in kalten kohlensauren Alkalien löslich. Beim Kochen mit einer verdünnten Lösung von Na_2CO_3 gehen jedoch geringere Mengen mit rothgelber Farbe in Lösung (grössere Mengen bleiben zum Theil ungelöst). Wie bei der oben beschriebenen Verbindung spaltet sich Ammoniak ab (hier in Folge secundärer Reaction) und die Lösung nimmt eine hellgelbe Farbe an. Ist die Flüssigkeit rein gelb, so wird das Erhitzen unterbrochen und von etwa ungelösten Theilen abgegossen. Die erkaltete Lösung scheidet feine, weisslich gelbe Nadeln ab. Der ungelöste Theil wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und liefert dieselben Krystalle. — Die Verbindung ist in viel heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie wird aus stark verdünntem, mit Salzsäure (um das in secundärer Reaction gebildete Anilin zu binden) versetztem Alkohol umkrystallisirt. Die aus schönen weisslich gelben Nadeln bestehende Substanz ist neutral. Sie löst sich weder in Säuren noch in Basen. Der Schmelzpunkt liegt bei 123—124°.

Analysen:

Ber. für $C_{11}H_{14}N_4O_2$		Gefunden	
N	23.93	24.02	23.62 pCt.

Den Analysen und Eigenschaften nach liegt ein dimethylirtes Ureïd der Phenylhydrazidoglyoxylsäure der Formel

$$C_6H_5 . NH . N = CH . CO . N(CH_3) . CO . NH . CH_3$$

vor, entstanden nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . NH . N = C<\begin{matrix}CO . N(CH_3)\\CO . N(CH_3)\end{matrix}>CO + H_2O = CO_2$$
$$+ C_6H_5 . NH . N = CH . CO . N(CH_3) . CO . NH . CH_3.$$

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

659. Andreas Kossel: Ueber Abkömmlinge der Phenylamidoessigsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat No. DCCCLXXIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die Erfahrung hat gelehrt, dass zu manchen Umsetzungen die Ester der Amidosäuren sich besser als die freien Amidosäuren herleihen.

Die Ester der Phenylamidoessigsäure sind zur Zeit noch unkekannt.

Herr Prof. Tiemann hat mich veranlasst, einige dieser Ester darzustellen und sie auf ihre Reactionsfähigkeit zu prüfen.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte Phenylamidoessigsäure $C_6H_5 . CH . NH_2 . CO_2H$ habe ich nach der Vorschrift Tiemann's[1]) bereitet.

Darstellung von Chlorhydraten der Phenylamidoessigsäureester.

1 Theil Phenylamidoessigsäure wird in ca. 5 Theilen des bezüglichen Alkohols suspendirt, worauf man die Mischung mit Salzsäuregas sättigt. Die Phenylamidoessigsäure geht in dem Maasse, als die Esterificirung vorschreitet, unter Wärmeentwicklung in Lösung. Nach dem Erkalten bezw. vorsichtigem Eindampfen der Flüssigkeit scheidet sich das Chlorhydrat des gebildeten Phenylamidoessigsäureesters in

[1]) Diese Berichte XIII, 383 und XIV, 1969.

Krystallen aus. Die abfiltrirten Krystalle werden auf Thontellern zunächst an der Luft getrocknet und alsdann in einer geräumigen Schale unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt, um die anhaftende freie Salzsäure zu verjagen. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen weitere Krystallisationen, und die Ausbeuten entsprechen bei richtigem Arbeiten nahezu den theoretischen.

Auf diesem Wege wurden die Chlorhydrate des Methyl-, Aethyl-, Amyl- und Allylesters der Phenylamidoessigsäure dargestellt; bei Darstellung des letzteren musste die Reaction durch Erwärmen unterstützt werden.

Die salzsauren Ester der Phenylamidoessigsäure besitzen ein bedeutendes Krystallisationsvermögen und zeigen einen scharfen Schmelzpunkt. Die Eigenschaften der einzelnen Ester sind die folgenden:

Phenylamidoessigsäuremethylesterchlorhydrat,
$C_6H_5 . CH . NH_2, HCl . CO_2CH_3$.

Krystallwarzen, Schmelzpunkt 224⁰, löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, unlöslich in Aether.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		
C_9	108	53.59	53.41	—	—
H_{12}	12	5.95	6.16	—	—
N	14	6.95	—	7.17	—
Cl	35.5	17.62	—	—	17.71
O_2	32	15.89	—	—	—
	201.5	100.00.			

Phenylamidoessigsäureäthylesterchlorhydrat,
$C_6H_5 . CH . NH_2, HCl . CO_2C_2H_5$.

Lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 197⁰, löslich in Wasser, Alkohol, schwerlöslich in Benzol, unlöslich in Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_{10}	120	55.68	55.68	—	—
H_{14}	14	6.50	6.70	—	—
N	14	6.50	—	6.35	—
Cl	35.5	16.47	—	—	16.32
O_2	32	14.85	—	—	—
	215 5	100.00.			

Phenylamidoessigsäureallylesterchlorhydrat,
$C_6H_5CH . NH_2, HCl . CO_2C_3H_5$,

fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in weissen, bei 220⁰ sich bräunenden und bei 226⁰ unter Zersetzung schmelzen-

den Krystallen. Die Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, weniger leicht in Wasser, schwer in Benzol und nicht in Aether.

Chlorbestimmung:

Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2, HCl$	Gefunden
Cl 15.60	15.46 pCt.

Phenylamidoessigsäureamylesterchlorhydrat,
$C_6H_5CH . NH_2, HCl . CO_2C_6H_{11}$.

Weisse, bei 154° schmelzende Nadeln, löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, unlöslich in Aether.

Chlorbestimmung:

Ber. für $C_{13}H_{19}NO_2, HCl$	Gefunden
Cl 13.70	13.20 pCt.

Abscheidung der freien Phenylamidoessigsäureester aus ihren Chlorhydraten.

Dieselbe muss mit Vorsicht geschehen, da die freien Ester durch überschüssiges Alkali, ja beim Erhitzen schon durch Wasser unschwer zersetzt werden.

Man operirt zweckmässig wie folgt:

Der salzsaure Amidoester wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Aether überschichtet. Man fügt darauf unter stetem Schütteln tropfenweise die zur Zersetzung erforderliche Menge concentrirter Kalilauge hinzu. Es scheiden sich dabei Oeltröpfchen ab, welche sofort vom Aether aufgenommen werden. Man extrahirt die wässerige Lösung dreimal mit Aether. Die vereinigten Aetherauszüge werden mit Baryumoxyd getrocknet. Kaliumhydrat darf man nicht anwenden, da dasselbe zersetzend wirkt. Nach mehrtägigem Stehen destillirt man den Aether ab und gewinnt auf diese Weise die rohen Amidoester gewöhnlich in Form von Oelen.

Man kann die Amidoester aus ihren Chlorhydraten auch in Freiheit setzen, indem man die letzteren in Aether vertheilt und mit trockenem Silberoxyd schüttelt. Das auch bei dieser Umsetzung, wie die Gleichung:

$$2C_6H_5CH . NH_2, HCl . CO_2R + Ag_2O = 2C_6H_5CH . NH_2 . CO_2R + 2AgCl + H_2O$$

ersehen lässt, gebildete Wasser wird der ätherischen Lösung ebenfalls am besten durch längere Berührung mit Baryumoxyd entzogen.

Die rohen Ester werden durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt; nur der Aethylester lässt sich auch bei gewöhnlichem Luftdruck nahezu unzersetzt übersieden.

Bei der einen oder anderen Destillation werden aber immer kleine Mengen der Ester unter Abspaltung der betreffenden Alkohole zersetzt, was zur Bildung eines eigenartigen Anhydrids der Phenylamidoessigsäure Veranlassung giebt.

Die Eigenschaften der von mir untersuchten freien Phenylamidoessigsäureester sind die folgenden:

Phenylamidoessigsäuremethylester, $C_6H_5 . CH . NH_2 . CO_2CH_3$, wird bei der Destillation in vacuo als hellgelbes Oel erhalten, das allmählich krystallinisch erstarrt. Der Körper krystallisirt aus Ligroïn in langen, feinen, bei 32° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, weniger leicht in Wasser und Ligroïn, und zerfällt bei vierundzwanzigstündiger Berührung mit Wasser in Phenylamidoessigsäure und Methylalkohol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_9	108	65.45	65.24	—
H_{11}	11	6.67	6.87	—
N	14	8.48	—	8.79
O_2	32	19.40	—	—
	165	100.00.		

Phenylamidoessigsäureäthylester, $C_6H_5 . CH . NH_2 . CO_2C_2H_5$, ist ein bei 257° siedendes, hellgelbes Oel, welches von Wasser erst nach mehrtägigem Stehen in Phenylamidoessigsäure und Aethylalkohol zerlegt wird.

Bei dem Aufbewahren scheiden sich aus dem Ester kleine, weisse Krystalle ab, deren Menge aber selbst nach drei Monaten nicht genügend zugenommen hatte, um eine gründliche Untersuchung zu gestatten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	67.04	66.93	—
H_{13}	13	7.26	7.71	—
N	14	7.82	—	7.67
O_2	32	17.88	—	—
	179	100.00.		

Phenylamidoessigsäureamylester, $C_6H_5 . CH . NH_2, CO_2C_5H_{11}$, wird bei der Destillation unter stark vermindertem Druck als wasserklares, specifisch schweres Oel erhalten, welches selbst beim Kochen mit Wasser nicht verseift wird. Bei langem Aufbewahren setzen sich daraus ebenfalls kleine Mengen weisser, bislang nicht näher untersuchter Krystalle ab.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{13}	156	70.56	70.22	—
H_{19}	19	8.60	8.93	—
N	14	6.33	—	6.59
O_2	32	14.51	—	—
	221	100.00.		

Phenylamidoessigsäureallylester, $C_6H_5 . CH . NH_2 . CO_2C_3H_5$, wurde auf die angegebene Weise aus seinem Chlorhydrat als wasserklares Oel gewonnen, dessen Eigenschaften denen der soeben beschriebenen Ester ähnlich sind. Ich habe noch nicht Zeit gefunden, diesen Ester zu analysiren.

Phenylamidoessigsäureanhydrid,

$$C_6H_5CH<{CO-NH \atop NH-CO}>CH . C_6H_5.$$

Wenn man Phenylamidoessigsäuremethylester längere Zeit im Schwefelsäurebade bei gewöhnlichem Luftdruck auf 160° erhitzt, so beginnt die Flüssigkeit plötzlich ruhig zu sieden, und unter Abspaltung von Methylalkohol scheidet sich ein fester, krystallinischer, wenig röthlich gefärbter Körper ab. Derselbe bildet sich in kleinen Mengen bei der Destillation von allen vier von mir dargestellten Phenylamidoessigsäureestern, er bleibt theils im Rückstande und setzt sich theils in Form weisser Krystallnadeln am oberen Ende des Siedekolbens ab.

Durch Waschen mit Aether gewinnt man diese Substanz als schneeweisses Krystallpulver, welches sich um 250° bräunt, bei 274° unter vollständiger Zersetzung schmilzt und sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur spurenweise löst.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen lassen ersehen, dass bei der Bildung dieses Körpers auf je ein Molekül Phenylamidoessigsäureester 1 Molekül Alkohol abgespalten worden ist.

Die Molekulargrösse der Verbindung konnte, da sie sich bei höherer Temperatur zersetzt, nicht durch Ermittelung ihrer Dampfdichte und auch nicht mit Hülfe des kryoskopischen Verfahrens bestimmt werden, da die Substanz von den leicht erstarrenden Lösungsmitteln wie Wasser, Benzol, Eisessig u. s. w. nicht aufgenommen wird.

Curtius[1]) hat beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von Amidoessigsäureäthylester ein Anhydrid der Amidoessigsäure erhalten, für welches er die Formel:

$$CH_2<{CO-NH \atop NH-CO}>CH_2$$

[1]) Diese Berichte XIV, 755.

aufstellt; der hohe Schmelzpunkt, sowie die Eigenschaften der soeben beschriebenen Verbindung, weisen darauf hin, dass sie analog constituirt ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{16}	192	72.18	72.16	—
H_{14}	14	5.26	5.37	—
N_2	28	10.52	—	10.77
O_2	32	12.04	—	—
	266	100.00.		

Um die Reactionsfähigkeit der Phenylamidoessigsäureester zu prüfen, habe ich den leicht zu erhaltenden Phenylamidoessigsäureäthylester der Einwirkung von Kaliumcyanat, Benzoylchlorid, Phenylsenföl, Carbanil, Chlorameisensäureäthylester und salpetriger Säure unterworfen und dabei die folgenden Resultate erhalten:

Phenyluramidoessigsäureäthylester,

$$C_5H_5 . CH . (NH . CO . NH_2) . CO_2C_2H_5,$$

fällt als weisse Krystallmasse aus, wenn man in wässeriger Lösung äquimolekulare Mengen von Phenylamidoessigsäureäthylesterchlorhydrat und Kaliumcyanat zusammenbringt. Die Verbindung schmilzt bei 139° und ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	59.46	59.67	—
H_{14}	14	6.30	6.41	—
N_2	28	12.61	—	12.90
O_3	48	21.63	—	—
	222	100.00.		

α-Phenylhydantoïn, $C_6H_5CH\left\langle\begin{array}{l}NH-CO\\ \quad\quad\;|\\ CO-NH\end{array}\right.$,

bildet sich leicht, wenn man den Phenyluramidoessigsäureäthylester mit Kalilauge oder Amoniak verseift oder längere Zeit mit Wasser kocht. Das Reactionsproduct ist ein weisses, bei 178° schmelzendes Krystallpulver und identisch mit dem α-Phenylhydantoïn, welches Pinner[1]) durch Verseifen des Phenylacetonitrilharnstoffs

$$C_6H_5 . CH(NH . CO . NH_2)CN$$

erhalten hat.

---

[1]) Diese Berichte XX und XXI, 2322.

Den Uebergang des α-Phenylhydantoïns in das entsprechende Pseudohydantoïn habe ich nicht weiter verfolgt, da dieser Vorgang von A. Pinner[1]) genau und erschöpfend aufgeklärt worden ist.

Phenylhippursäureäthylester, $C_6H_5CH.(NHCOC_6H_5)CO_2C_2H_5$, entsteht, wenn man die wässerige Lösung des Phenylamidoessigsäureesterchlorhydrats mit Kalilauge übersättigt und die Flüssigkeit sofort mit Benzoylchlorid schüttelt, indem man darauf achtet, dass die Reaction alkalisch bleibt.

Weisse, bei 84° schmelzende, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle, sehr beständig gegen verdünnte Säuren, löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus durch Wasser wieder fällbar.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C_{17}	204	71.73	71.89	71.41	—	—
H_{17}	17	6.00	6.13	6.36	—	—
N	14	4.94	—	—	4.95	5.16
O_3	48	17.33	—	—	—	—
	283	100.00.				

Phenylhippursäure, $C_6H_5.CH.(NHCOC_6H_5).CO_2H$, bildet sich aus ihrem vorstehend beschriebenen Aethylester beim Verseifen mit Kalilauge.

Die Säure schmilzt bei 174°, löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser; ihre wässerige Lösung reagirt sauer. Das Silbersalz der Säure krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln.

Elementaranalyse der freien Säure:

	Theorie		Versuch	
C_{15}	180	70.59	70.63	—
H_{13}	13	5.10	5.48	—
N	14	5.50	—	5.76
O_3	48	18.81	—	—
	255	100.00.		

Phenylthiouranilidoessigsäureäthylester,
$C_6H_5.CH.(NH.CS.NHC_6H_5).CO_2C_2H_5$,

fällt aus der ätherischen Lösung des Phenylamidoessigsäureäthylesters, wenn man dieselbe unter Umrühren tropfenweise mit Phenylsenföl versetzt.

Weisse, bei 162° schmelzende Krystalle, löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

[1]) Siehe das zuletzt angeführte Citat.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_{17}	204	64.97	65.13	—	—
H_{18}	18	5.73	5.80	—	—
N_2	28	8.92	—	9.14	—
S	32	10.19	—	—	10.48
O_2	32	10.19	—	—	—
	314	100.00.			

Diphenylsulfhydantoïn,

$$C_6H_5CH\left\langle\begin{array}{l} NH-CS \\ \quad\quad\;\; | \\ CO-NC_6H_5 \end{array}\right. ,$$

entsteht, wenn man den vorstehenden Phenylthiouranilidoessigsäureäthylester mit Säuren oder Alkalien verseift.

Die Substanz schmilzt bei 233°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_{18}	180	67.17	67.55	—	—
H_{12}	12	4.45	4.89	—	—
N_2	28	10.45	—	10.83	—
S	32	11.94	—	—	12.20
O	16	5.99	—	—	—
	268	100.00.			

Die beschriebene Substanz ist ein wirkliches Sulfhydantoïn und verhält sich völlig verschieden von den Sulfhydantoïnen Liebermann's[1]), welche nach der Formel

$$\begin{array}{lcl} CH.R-S-C:NH \\ | \quad\quad\quad\quad\quad\; | \\ CO \text{———} NR \end{array}$$

constituirt, also Pseudosulfhydantoïne sind und demgemäss durch alkoholische Kalilauge in eine Thioglykolsäure, $HS.RCH.CO_2H$, übergeführt werden.

Der oben angeführten Constitutionsformel entsprechend zerfällt das von mir dargestellte Diphenylsulfhydantoïn bei dem Erwärmen mit Kalilauge gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5-CH\left\langle\begin{array}{l} NH-CS \\ \quad\quad\;\; | \\ CO-NC_6H_5 \end{array}\right. + 3\,KaHO$$

$$= C_6H_5.CH.(NH.CONHC_6H_5)CO_2Ka + Ka_2S + H_2O$$

in das Kaliumsalz der Phenyluranilidoessigsäure und Schwefelkalium.

[1]) Diese Berichte XII, 1588; siehe auch Andreasch, diese Berichte XII, 1390.

Die später beschriebene Phenyluranilidoessigsäure, welche leicht auch auf einem anderen Wege erhalten werden kann, wird aus der alkalischen Lösung isolirt, indem man dieselbe behufs Entschwefelung mit Quecksilberoxyd schüttelt und die von Schwefelquecksilber und überschüssigem Quecksilberoxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert. Die erhaltene Phenyluranilidoessigsäure schmolz genau bei 154°.

Ob und unter welchen Bedingungen das obige Sulfhydantoïn in ein Pseudosulfhydantoïn übergeht, habe ich bis jetzt nicht festgestellt.

Phenyluranilidoessigsäureäthylester, $C_6H_5 . CH . (NHCO . NHC_6H_5) . CO_2C_2H_5$,

scheidet sich als schneeweisses, bei 165° schmelzendes Krystallpulver ab, wenn man äquimolekulare Mengen von Phenylamidoessigsäureäthylester und Carbanil in absolut ätherischer Lösung zusammenbringt.

Die Substanz löst sich in heissem Alkohol, wenig in Wasser und nicht in Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{17}	204	68.46	68.20	—
H_{18}	18	6.04	6.37	—
N_2	28	9.40	—	9.66
O_3	48	16.10	—	—
	298	100.00.		

Phenyluranilidoessigsäure, $C_6H_5CH(NH . CO . NHC_6H_5) . CO_2H$.

Diese bereits erwähnte Verbindung bildet sich auch, wenn man ihren soeben beschriebenen Aethyläther mit verdünnter Kalilauge verseift. Die Verbindung schmilzt bei 154° und löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{15}	180	66.67	66.40	—
H_{14}	14	5.18	5.52	—
N_2	28	10.37	—	10.60
O_3	48	17.78	—	—
	270	100.00.		

Aethylurethanophenylessigsäureäthylester, $C_6H_5 . CH . (NH . CO_2C_2H_5) . CO_2C_2H_5$,

entsteht, wenn man in ätherischer Lösung Phenylamidoessigsäureäthylester (2 Mol.) und Chlorameisensäureäthylester (1 Mol.) zusammen-

bringt, wobei sich das Chlorhydrat des ersteren ausscheidet, währer das gebildete Urethan in Lösung bleibt. Der Aetherrückstand wi aus Benzol und darauf durch Ueberschichten einer concentrirten, al solut alkoholischen Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser un krystallisirt.

Lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 54°, löslich in Alkoho Aether, Benzol und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C_{13}	156	62.15	62.30	61.92	—	—
H_{17}	17	6.77	7.00	6.96	—	—
N	14	5.58	—	—	5.80	5.88
O_4	64	25.50	—	—	—	—
	251	100.00.				

Aethylurethanophenylessigsäure,

$C_6H_5CH(NHCO_2C_2H_5)CO_2H$.

Bei Einwirkung starker Kalilauge wird der soeben beschriebene Ester unter Bildung von Phenylamidoessigsäure zerlegt, bei sehr vorsichtigem Verseifen mit verdünnter Kalilauge gelingt es indessen, nur das Aethyl der an Kohlenstoff gebundenen Carboxäthylgruppe durch Kalium zu ersetzen.

Die aus der alkalischen Lösung durch sorgfältiges Neutralisiren mit Schwefelsäure abgeschiedene Säure löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser, kaum in Ligroïn. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn gewinnt man sie in Krystallwarzen, welche bei 155° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	59.19	59.19	—
H_{13}	13	5.83	6.01	—
N	14	6.28	—	6.62
O_4	64	28.70	—	—
	223	100.00.		

Einwirkung von salpetriger Säure auf den Methyl- und Aethylester der Phenylamidoessigsäure.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ester der Phenylamidoessigsäure sollten Phenyldiazoessigester entstehen, welche den von Curtius [1]) dargestellten Diazoessigestern, $\overset{N}{\underset{N}{\|}}\!\!>CH-CO_2R$, analog constituirt sind.

[1]) Dissertation. München 1886.

Ich bin bei den betreffenden Versuchen zunächst der von Curtius für die Bereitung von Diazoessigestern gegebenen Vorschrift gefolgt. Es wurde z. B. salzsaurer Phenylamidoessigsäuremethylester in wenig Wasser gelöst und dazu die genau entsprechende Menge von Natriumnitrit gebracht, wobei keinerlei Reaction eintrat. Die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit wurde alsdann mit Aether überschichtet und tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das sich abscheidende Oel wurde bei gelindem Schütteln sofort von dem darüber stehenden Aether aufgenommen. Nach Abheben der Aetherschicht setzte ich von Neuem Aether und verdünnte Schwefelsäure hinzu und wiederholte diese Operationen, so lange noch Reaction eintrat. Die vereinigten Aetherauszüge wurden nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser mit Chlorcalcium geschüttelt und schliesslich drei Tage lang bei Wintertemperatur mit Chlorcalcium in Berührung gelassen. Beim Abdunsten des Aethers blieb ein gelb gefärbtes Oel zurück, dass im Vacuumexsiccator nach längerer Zeit krystallinisch erstarrte. Die sorgfältig isolirten Krystalle wurden durch den bei 48° liegenden Schmelzpunkt und die Elementaranalyse als Mandelsäuremethylester[1]), $C_6H_5 . CH . OHCO_2CH_3$, erkannt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_9	108	65.06	64.85
H_{10}	10	6.02	6.33
O_3	48	28.92	—
	166	100.00.	

Der Phenylamidoessigsäureäthylester wurde unter gleichen Bedingungen in Mandelsäureäthylester umgewandelt.

Die obigen Versuche beweisen keineswegs, dass bei den obigen Reactionen Phenyldiazoessigester überhaupt nicht entstehen, deuten aber darauf hin, dass diese Körper, wenn sie sich bilden, äusserst leicht durch Wasser zersetzt werden. Ich habe mich daher bemüht, bei weiteren Versuchen den voraussichtlich zersetzenden Einfluss des Wassers noch mehr auszuschliessen.

Phenylamidoessigsäureäthylesternitrit, $C_6H_5 . CH . NH_2, HNO_2)CO_2C_2H_5$.

Aequimolekulare Mengen von Phenylamidoessigsäureäthylesterchlorhydrat und Silbernitrit wurden in trockenem Aether suspendirt und geschüttelt. Nach mehreren Tagen beginnt die Umsetzung und kommt nach längerer Zeit zu Ende. Das Reactionsproduct muss mit viel Aether behandelt werden. Beim Verdunsten des Aethers krystal-

---

[1]) Siehe Zincke und Breuer, diese Berichte XIII, 636.

lisirt das entstandene Nitrit in kleinen weissen Nadeln, welche b 59° schmelzen, sich leicht in Wasser und Alkohol, aber schwer i Aether lösen. Bei Schmelztemperatur zersetzt sich das Nitrit unte Abgabe von Stickstoff, ebenso unter starkem Aufbrausen beim Be handeln mit Säuren.

Die salpetrige Säure ist in Lösungen des Salzes unschwer durc Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure nachzuweisen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	53.10	53.21	—
H_{14}	14	6.19	6.41	—
N_2	28	12.39	—	12.18
O_4	64	28.32	—	—
	226	100.00.		

Bei Versuchen, diesem Nitrit vorsichtig Wasser zu entziehen, habe ich bislang wohl gelbe Oele, die noch Stickstoff enthielten, nicht aber einen gut charakterisirten Phenyldiazoessigester erhalten.

Die Versuche sollen nach dieser Richtung fortgesetzt werden.

Die Phenylamidoessigsäure enthält wie die Mandelsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Die Mandelsäure ist von Lewkowitsch[1]) in zwei entgegengesetzt optisch active Isomere zerlegt worden. Versuche, auf analogen Wegen eine Spaltung der Phenylamidoessigsäure in zwei optisch active Isomere zu erreichen, haben bis jetzt nicht zum Ziele geführt und sollen daher mit den Estern der Phenylamidoessigsäure wiederholt werden.

---

660. Fr. Heusler: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diazoamidoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Göttingen.]

(Eingegangen am 24. December.)

Nachdem O. Wallach und ich vor längerer Zeit[2]) gezeigt hatten, dass bei der Darstellung des Fluorbenzols aus Benzoldiazopiperidid und Fluorwasserstoffsäure als Nebenproduct Phenyläther entsteht, wurde der Wunsch rege, die Diazoamidoverbindungen durch glatt verlaufende Reactionen in Phenyläther und seine Homologen überzu-

[1]) Diese Berichte XVI, 1565 und 2722.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 243, 220.

führen[1]). Dieses Ziel konnte erreicht werden, wenn die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diazoamidobenzol im Sinne der folgenden Gleichung verlief:

$$2\,C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5 + O(COCH_3)_2 \\ = 2\,N_2 + (C_6H_5)_2O + 2\,C_6H_5NHCOCH_3;$$

als Zwischenproduct musste bei einem derartigen Reactionsverlauf das bisher unbekannte Diazobenzolanhydrid,

$$\begin{matrix} C_6H_5N{=}N \\ C_6H_5N{=}N \end{matrix}\!\!>O\,,$$

entstehen.

Erwärmt man Diazoamidobenzol mit Essigsäureanhydrid, so tritt eine Reaction von explosionsartiger Heftigkeit ein. Ich habe daher die beiden Körper bei Gegenwart von trockenem Toluol auf einander einwirken lassen; beim Erwärmen dieses Gemisches fand eine ruhige Stickstoffentwickelung statt und es konnte neben Acetanilid ein Oel isolirt werden, das nach Geruch und Siedepunkt Phenyläther hätte sein können. (Ausbeute 26 g aus 196 g Diazoamidobenzol.) Doch wurde von einer Untersuchung desselben abgesehen, nachdem sich ergeben hatte, dass aus Toluol-*p*-diazo-*p*-toluid unter gleichen Bedingungen nicht der erwartete *p*-Kresyläther, sondern ein Kohlenwasserstoff, anscheinend Dibenzyl, entsteht.

Zur Aufklärung dieser Beobachtung habe ich die Zwischenproducte der Reaction zu fassen gesucht und gefunden, dass zunächst das Wasserstoffatom des basischen Restes durch die Acetylgruppe ersetzt wird.

Benzoldiazoacetanilid,

$$C_6H_5N{=}N{-}N{<}\begin{matrix} C_6H_5 \\ COCH_3 \end{matrix}\,.$$

100 g Diazoamidobenzol werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit einer Mischung von 60 g Essigsäureanhydrid und 300 g absolutem Aether übergossen. Nachdem durch Schütteln die vollständige Lösung des Diazoamidobenzols bewirkt ist, verkorkt man das Gefäss und lässt es 5 Wochen bei Zimmertemperatur stehen. Die Lösung färbt sich allmählich braunroth und beginnt schon nach wenigen Tagen lange derbe Nadeln von ausserordentlicher Schönheit auszuscheiden. Schliesslich ist eine compacte, sehr fest an dem Glas anhaftende Krystallmasse gebildet, die durch Abgiessen und Waschen

---

[1]) Erst in neuester Zeit hat Hirsch (diese Berichte XXIII, 3705) eine Methode kennen gelehrt, welche diese bisher so schwer zugänglichen Körper in grösserem Maassstab darzustellen gestattet.

mit Aether von der Mutterlauge[1]) getrennt wird. Um die Krystal aus dem Gefäss zu entfernen, löst man dieselben zweckmässig i 110 ccm warmen Chloroforms, giesst die Lösung in ein geräumige Becherglas und spült mit wenig Chloroform, dann mit dem doppelte Volumen Aether nach. Rührt man nunmehr um, so erstarrt momenta der Inhalt des Becherglases zu einem Haufwerk von feinen weisse Nädelchen, welche abgesaugt und auf Thon getrocknet bei 129—13(unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute beträgt, wenn man di aus den Mutterlaugen erhaltenen Krystallisationen mitrechnet, 90 g.

Das dem Körper die Formel des Benzoldiazoacetanilids zukomm geht aus den folgenden Analysen sowie aus dem chemischen Verhalte der Substanz hervor.

I. 0.1893 g gaben 0.4868 g Kohlensäure und 0.1004 g Wasser.
II. 0.1294 g » 0.3329 g » » 0.0719 g »
III. 0.2339 g » 35.5 ccm Stickstoff bei 9° und 747 mm.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O$		Gefunden I.	II.	III.
C	70.29	70.13	70.16	—
H	5.44	5.89	6.17	—
N	17.57	—	—	17.93

Dass Benzoldiazoacetanilid ist schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Petroläther, leichter in Essigäther und Benzol, sehr leicht in Chloroform und Aceton. Der Körper verpufft beim Erhitzen auf höhere Temperatur und zerfällt beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Phenol, Stickstoff, Essigsäure und Anilin. Von Interesse ist sein Verhalten gegen Alkohole.

Erwärmt man Benzoldiazoacetanilid mit Aethylalkohol, so tritt eine lebhafte Reaction ein gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5N_2N{<}^{C_6H_5}_{CO\,CH_3} + C_2H_5OH$$
$$= C_6H_6 + N_2 + CH_3CHO + C_6H_5NHCOCH_3.$$

Der gebildete Acetaldehyd liess sich leicht durch den Geruch und die Bildung eines Silberspiegels, das Benzol durch Ueberführung in Dinitrobenzol (Schmp. 88—89°) nachweisen. Das aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirte Acetanilid schmolz bei 112—113°.

0.1635 g gaben 0.4246 g Kohlensäure und 0.0973 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	71.11	70.82
H	6.66	6.61

[1]) Diese Mutterlauge hinterlässt, nachdem die in Lösung befindliche Essigsäure durch Schütteln mit Natronlauge entfernt ist, eine dunkel gefärbte Krystallmasse, die durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether leicht gereinigt werden kann.

Nimmt man statt des Aethylalkohols andere Alkohole, so tritt ebenfalls Reaction ein unter Bildung von Stickstoff und Acetanilid. Aldehydbildung wurde in diesen Fällen nicht beobachtet, übrigens der Gegenstand nicht weiter verfolgt, da sich herausstellte, dass die Reactionen viel weniger glatt verlaufen als bei Anwendung von Aethylalkohol.

Die Reaction zwischen Benzoldiazoacetanilid und Aethylalkohol verläuft offenbar in 2 Phasen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5N{=}N{-}N{<}{}^{C_6H_5}_{COCH_3} + C_2H_5OH$$
$$= C_6H_5N{=}N{-}OC_2H_5 + C_6H_5NHCOCH_3.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5N{=}N{-}OC_2H_5 = C_6H_6 + N_2 + CH_3CHO.$$

Es war nun von hervorragendem Interesse, die Isolirung der bisher unbekannten Aether des Diazobenzols gemäss Gleichung I zu versuchen; vor allem aus dem Grunde, weil unlängst Curtius[1]) gezeigt hat, dass die von Griess dargestellten und als Metallsalze des Diazobenzols angesprochenen Verbindungen keine einfachen Derivate des Diazobenzols sind.

Ich habe daher mehrere Alkohole der fetten und der aromatischen Reihe mit einer Chloroformlösung von Benzoldiazoacetanilid zusammengebracht und die Lösungen in lose verkorkten Kölbchen bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Dabei traten in allen Fällen gleiche Erscheinungen ein; nach mehrstündigem Stehen flogen die Korke von den Kolben ab, eine Erscheinung, die sich wiederholte, wenn die Gefässe von neuem verschlossen wurden. Es folgt daraus, dass die Zersetzung der Aether des Diazobenzols früher beginnt als ihre Bildung beendet ist und es ist mir daher sehr wahrscheinlich, dass diese Körperklasse überhaupt nicht existenzfähig ist[2]).

Ein durchaus anderes Verhalten wie gegen Alkohol zeigt das Benzoldiazoacetanilid gegen eine alkoholische Natriumalkoholatlösung; die Verbindung löst sich darin mit braunrother Farbe auf, indem gleichzeitig der Geruch von Essigäther auftritt; aus der Lösung fällt Wasser reines Diazoamidobenzol. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:

$$C_6H_5N = N{-}N{<}{}^{C_6H_5}_{COCH_3} + NaOC_2H_5$$
$$= CH_3COOC_2H_5 + C_6H_5N = N{-}N{<}{}^{C_6H_5}_{Na}.$$

---

1) Diese Berichte XXIII, 3035.

2) Als bei einem derartigen Versuch statt eines Alkohols Phenol angewandt wurde, entstand Oxyazobenzol.

Toluol-*p*-diazoacet-*p*-toluid,

$$CH_3(1)\,C_6H_4(4)\,N=N-N<{(4)C_6H_4(1)CH_3 \atop CO\,CH_3}.$$

50 g Toluol-*p*-diazo-*p*-toluid werden mit 25 g Essigsäureanhydr und 300 g absolutem Aether zur Lösung gebracht. Beim Stehe färbt sich die Lösung dunkler, ohne indess Krystalle auszuscheide Nach 5 wöchigem Stehen schüttelt man zur Entfernung der Essigsäu mit verdünnter Natronlauge, hebt ab und lässt die Lösung verdunste Man erhält die neue Verbindung so in Form von langen zarte Nadeln, die nach wiederholtem langsamem Umkrystallisiren aus Aethe vollkommen farblos sind und bei 104—105° unter Zersetzung schmelze

0.2236 g gaben 0.1294 g Wasser und 0.5864 g Kohlensäure.

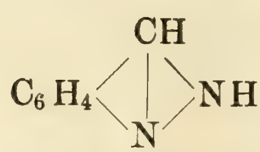
	Ber. für $C_{16}H_{17}N_3O$	Gefunden
C	71.91	71.52
H	6.36	6.42

Das Toluol-*p*-diazoacet-*p*-toluid ist in den gebräuchlichen organi schen Lösungsmitteln ungemein leicht löslich. In seinem chemische Verhalten gleicht es vollständig dem Benzoldiazoacetanilid.

In anderem Sinne verläuft die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Toluol-*o*-diazo-*o*-toluid: es entsteht dabei nach der Gleichung:

$$C_6H_4<{(1)CH_3 \atop (2)N=N-NH\,C_6H_4\,CH_3} + O(COCH_3)_2$$
$$= C_7H_6N_2 + CH_3COOH + CH_3C_6H_4NHCOCH_3$$

Acettoluid und Indazol. Die Bildung dieser von E. Fischer und Kuzel[1]) entdeckten Base, der nach E. Fischer und Tafel[2]) die Formel



zukommt, ist leicht verständlich, wenn man sich der interessanten Bildungsweise des Nitroindazols aus der Diazoverbindung des *p*-Nitro-*o*-toluidins erinnert, welche kürzlich[3]) Witt, Noelting und Grandmougin mitgetheilt haben. Um eine Collision mit diesen Forschern zu vermeiden, habe ich darauf verzichtet, die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf solche Diazoamidoverbindungen zu untersuchen, welche die Methylgruppe in Orthostellung zur Diazogruppe enthalten und erlaube mir hier nur diejenigen Versuche kurz zu beschreiben, welche die Richtigkeit der obigen Reactionsgleichung beweisen.

Was das zu diesen Versuchen benutzte Toluol-*o*-diazo-*o*-toluid betrifft, so ist die Bereitung dieser Verbindung, wie schon B. Fischer

[1]) Ann. Chem. Pharm. 221, 280.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 228, 303.
[3]) Diese Berichte XXIII, 3635.

und Wimmer[1]) beobachtet haben, mit Schwierigkeiten verbunden. Ich habe bei stärkster Winterkälte (—20°) 2 Mol. *o*-Toluidin in ätherischer Lösung mit 1 Mol. Amylnitrit in einer Reibschale zusammengebracht; nach einem halben Tag hatte sich die Masse in einen Krystallkuchen verwandelt, der zerrieben, abgesaugt und anfangs mit 90 procentigem, dann mit verdünnterem Alkohol[2]) ausgewaschen wurde. Ich erhielt so ein sehr reines bei 51° schmelzendes Präparat von eigelber Farbe.

Eine grössere Menge dieser Substanz wurde in der 5 fachen Gewichtsmenge Benzol unter Zusatz der gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid gelöst und bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung am Rückflusskühler gekocht. Nachdem sodann das meiste Benzol abdestillirt war, wurde zur Verseifung des gebildeten Acetorthotoluids mit Salzsäure gekocht und erst aus saurer[3]), dann aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf destillirt. Dabei hinterblieb eine harzige Masse, die unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. So wurden weisse Krystalle erhalten, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether bei 148 bis 149° schmolzen und auch durch ihren süsslichen Geruch und ihr starkes Sublimationsvermögen sowie durch ihr Verhalten gegen Säuren als Indazol charakterisirt sind. Die Ausbeute an Indazol war nicht sehr beträchtlich.

Uebergiesst man Toluol-*o*-diazo-*o*-toluid mit einer Lösung von 1 Mol. Essigsäureanhydrid in der doppelten Gewichtsmenge Aether, so tritt lebhafte Erwärmung ein. Als eine derartige Lösung einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt wurde, konnte nach Verseifung des Acettoluids bereits Indazol nachgewiesen werden. Ob durch dieses oder ein ähnliches Verfahren Indazol in quantitativer Ausbeute erhalten werden kann, habe ich nicht untersucht.

Zum Schluss möchte ich noch erwähnen, dass auch Benzoldiazopiperidid, indess erst beim Erwärmen, mit Essigsäureanhydrid reagirt. Ich bin in Gemeinschaft mit meinem Collegen Rich. Lorenz im Begriff, diese und verwandte Reactionen zu studiren und bemerke hier nur, dass auch in diesem Falle Phenyläther nicht entsteht.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1581.

[2]) Ich bediene mich dieses Reinigungsmittels seit Jahren mit bestem Erfolg bei der Bereitung von Diazoamidoverbindungen nach dem Verfahren von V. Meyer und Ambühl.

[3]) Dabei ging ausser Benzol ein im Vacuum bei 125—129° bei 13 mm siedendes Oel über, das nicht weiter untersucht wurde. (Vgl. oben.)

661. Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf Amidoxime.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXV; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Vor Kurzem[1]) hat Georg Goldberg im hiesigen Laboratorium auf meine Veranlassung die Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf Benzenylamidoxim studirt. Dabei konnte sich gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5C:NOH.NH_2 + C_6H_5SO_2Cl$$
$$= C_6H_5C:NOSO_2C_6H_5.NH_2 + HCl$$

ein Phenylsulfonsäurederivat des Benzenylamidoxims bilden.

G. Goldberg hat dargethan, dass Benzolsulfonsäurechlorid in wässeriger Lösung das freie Benzenylamidoxim und auch das Natriumsalz desselben nur langsam angreift, dass aber eine von deutlicher Wärmeentwickelung begleitete Reaction eintritt, wenn man das aus einer alkoholischen Lösung durch Aether gefällte und im luftverdünnten Raume gut getrocknete Natriumsalz des Benzenylamidoxims in Chloroform suspendirt und darauf die äquimolekulare Menge von Benzolsulfonsäurechlorid einwirken lässt. An Stelle des Natriumsalzes des Benzenylamidoxims kann man auch ein Gemisch aus aequivalenten Mengen Benzenylamidoxim und scharf getrockneter Soda anwenden. Die anfangs unter Aufschäumen erfolgende Reaction wird durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zu Ende geführt. Während der Einwirkung scheidet sich in der Chloroformlösung Chlornatrium ab. Man destillirt das Chloroform ab und kocht den öligen Rückstand mit Wasser aus. Dabei geht in die heisse wässerige Lösung Benzolsulfonsäure und eine Verbindung über, welche beim Erkalten in weissen, bei 147° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf die Lösung des Benzenylamidoxims in überschüssiger 30procentiger Kalilauge wurde die Bildung von Benzolsulfinsäure constatirt; indessen konnte die bei 147° schmelzende Verbindung unter den so erhaltenen Zersetzungsproducten nicht nachgewiesen werden. Die angestellten Elementaranalysen zeigten, dass die bei 147° schmelzende Substanz mit dem Benzenylamidoxim in ihrer procentischen Zusammensetzung nahezu übereinstimmte, von dem sie sich jedoch durch ihre chemischen Eigenschaften in deutlichster Weise unterschied. Der bei 147° schmelzende Körper lieferte bei dem Erhitzen mit Salszäure Anilin, Ammoniak und Kohlensäure als leicht fassbare Zersetzungsproducte; bei dem Erwärmen mit Benzoylchlorid wurden Benzonitril und

[1]) Siehe Georg Goldberg, Inaugural-Dissertation, Berlin 1891.

Benzanilid erhalten, bei der trockenen Destillation glaubte Goldberg die Bildung von Kyaphenin constatirt zu haben, und die Ergebnisse einer nach Raoult angestellten Molekulargewichtsbestimmung wiesen darauf hin, dass dem erwähnten Reactionsproduct die doppelte Molekulargrösse des Benzenylamidoxims zukomme. Angesichts dieser Resultate schien es, dass die bei 147° schmelzende Substanz nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_8N_2O + 2\,C_6H_5SO_2Cl + Na_2CO_3$$
$$= C_{14}H_{14}N_4O_2 + 2\,NaCl + CO_2 + C_6H_5SO_3H + C_6H_5SO_2H$$

entstanden wäre.

Mit der Formel $C_{14}H_{14}N_4O_2$ schien ferner ein von Goldberg dargestelltes Tribromsubstitutionsproduct und ein von demselben erhaltenes Triacetylderivat im Einklang zu stehen; die Substanz wurde daher zunächst als Dehydrodibenzenylamidoxim angesprochen. Die durch Salzsäure bewirkte Abspaltung von Anilin aus dem sogenannten Dehydrodibenzenylamidoxim wies deutlich darauf hin, dass sich mindestens in einem der beiden Benzenylamidoximreste, welche an der Bildung des Dehydrodibenzenylamidoxims betheiligt sein sollten, ein Stickstoffatom zwischen die Phenylgruppe und das Kohlenstoffatom der Seitenkette geschoben habe, während der angenommene Uebergang des Dehydrodibenzenylamidoxims in Kyaphenin und die Bildung von Benzonitril bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die bei 147° schmelzende Substanz auf das Vorhandensein eines unveränderten Restes $C_6H_5C\equiv$ hindeuteten. Die Versuche, für das sogenannte Dehydrodibenzenylamidoxim eine allen beobachteten Umsetzungen Rechnung tragende Constitutionsformel aufzustellen, führten indessen nicht zu einem befriedigenden Ergebniss; ich habe daher Hrn. Joh. Pinnow veranlasst, die Versuche Goldberg's zum Zweck der Controle ihrer Richtigkeit zunächst in homologen Reihen zu wiederholen. Hr. Joh. Pinnow hat sich dieser Aufgabe mit Ausdauer und Geschick unterzogen und die Widersprüche der Goldberg'schen Versuchsergebnisse in erwünschter Weise aufgeklärt.

Dass bei Zersetzungen stickstoffhaltiger organischer Substanzen ein Stickstoffatom sich zwischen zwei vorher direct mit einander verbundene Kohlenstoffatome schiebt, ist keineswegs eine völlig ungewöhnliche Erscheinung.

Wenn man Benzhydroxamsäure $C_6H_5CO\,.\,NH\,.\,OH$ der trockenen Destillation unterwirft, erhält man Kohlensäure und Anilin[1]). Die Zersetzung erfolgt voraussichtlich in der Weise, dass zunächst Wasser abgespalten wird und der Rest, $C_6H_5CO\,.\,N:$, sich in $C_6H_5\,.\,N:CO$ d. i. Carbanil umlagert, welches mit Wasser bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Anilin zerfällt.

---

[1]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. 175, 320.

Wenn man Monobromacetamid mit Silbercarbonat behandelt, entwickelt sich, wie A. W. v. Hofmann[1]) gezeigt hat, nach der Gleichung: $2\,CH_3.CO.NHBr + Ag_2CO_3 = 2\,CH_3.N:CO + CO_2 + 2\,AgBr + H_2O$ Methylcarbimid; bewirkt man dagegen die Zersetzung des Monobromacetamids durch wässerige Alkalien, so wird das gebildete Methylcarbimid (Isocyansäuremethyläther) alsbald in Methylamin und Kohlensäure zerlegt. Die bekannte von A. W. v. Hofmann ausgearbeitete Methode zur Darstellung von aliphatischen Monaminen aus Säureamiden beruht auf diesen Umsetzungen.

Wenn man in ätherischer Lösung ein Ketoxim R.C:NOH.R mit Phosphorpentachlorid und das Product dieser Reaction mit Wasser behandelt, bildet sich, wie Beckmann[2]) zuerst beobachtet hat, ein im Ammoniakrest substituirtes organisches Säureamid. Der Process verläuft in der durch die folgenden Gleichungen veranschaulichten Weise:

$$R.C:NOH.R + PCl_5 = RN:C{<}^{Cl}_{R} + PCl_3O + HCl \quad \text{und}$$

$$R.C{\diagup}^{Cl}_{\diagdown\!\!\diagdown NR} + H_2O = R.CO.NHR + HCl.$$

Beckmann[3]) hat ferner beobachtet, dass die gleiche Umsetzung auch durch concentrirte Schwefelsäure und andere Säuren[4]) etc. zu bewirken ist. Im ersteren Falle wird die Zersetzung voraussichtlich in nachstehender Weise erfolgen:

$$R.C:NOH.R + H_2SO_4 = R.N:C{<}^{R}_{OSO_3H} + H_2O$$

$$\text{und } R.N:C{<}^{R}_{OSO_3H} + H_2O = R.CO.NHR + H_2SO_4\,^{5)}.$$

Aus den Pinnow'schen Versuchen erhellt, dass ein analoger Vorgang auch bei der Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf trockenes Natriumbenzenylamidoxim stattfindet[6]), dessen einzelne Phasen die nachstehenden Gleichungen ersehen lassen:

---

[1]) Diese Berichte XV, 412.

[2]) Diese Berichte XIX, 988.

[3]) Diese Berichte XX, 1507.

[4]) Diese Berichte XX, 2580. — Siehe auch Ann. Chem. Pharm. **252**, 1.

[5]) Ich habe, um die vorstehenden Erläuterungen nicht unnöthig zu compliciren, den von A. Hantzsch wiederholt erörterten (z. B. diese Berichte XXIV, 13. 31. 36. 51 u. s. f.) verschiedenen Verlauf der obigen Umlagerungen bei stereochemisch isomeren Oximidoverbindungen absichtlich unberücksichtigt gelassen.

[6]) Inzwischen hat H. Wege (diese Berichte XXIV, 3539) beobachtet, dass Benzolsulfonsäurechlorid bei Gegenwart von Wasser und Alkali auch Benzophenonoxim in analoger Weise umzulagern vermag.

$$C_6H_5 . C : NONa . NH_2 + C_6H_5SO_2Cl \\ = C_6H_5N : C{<}{}^{OSO_2C_6H_5}_{NH_2} + NaCl \quad \text{und}$$

$$C_6H_5N : C{<}{}^{OSO_2C_6H_5}_{NH_2} + H_2O \\ = C_6H_5NH . CO . NH_2 + C_6H_5SO_3H.$$

Die auf Grund der Goldberg'schen Versuche als Dehydrodibenzenylamidoxim angesprochene Substanz zeigt in der That alle Eigenschaften des Monophenylharnstoffs. Goldberg hat bei der Molekulargewichtsbestimmung des von ihm untersuchten Reactionsproductes nach Raoult einen Fehler gemacht, den bei der trockenen Destillation des Monophenylharnstoffes entstehenden Diphenylharnstoff auf Grund des Schmelzpunktes und einer Stickstoffbestimmung fälschlich als Kyaphenin[1]) angesprochen und nicht genügend gereinigte Brom- und Acetylderivate des Monophenylharnstoffs der Analyse unterworfen.

Der von Goldberg bei 182—183° beobachtete Schmelzpunkt des sogenannten Triacetyldehydrodibenzenylamidoxims ist der des Acetylphenylharnstoffs $CH_3 . CO . HN . CO . NHC_6H_5$. Die als Tribromsubstitutionsproduct des vermeintlichen Dehydrodibenzenylamidoxims beschriebene Substanz hat sich als ein Gemenge von Monobromphenylharnstoff mit etwas Dibromphenylharnstoff erwiesen.

Der Monophenylharnstoff liefert bei der Einwirkung von Benzoylchlorid nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH . CO . NH_2 + 2 C_6H_5COCl \\ = C_6H_5 . CO . NHC_6H_5 + C_6H_5 . CN + 2HCl + CO_2$$

Benzanilid und Benzonitril.

Aus dem Auftreten von Benzonitril bei der Zersetzung des sogenannten Dehydrodibenzenylamidoxims mit Benzoylchlorid darf daher nicht länger geschlossen werden, dass das erstere eine intacte Gruppe $C_6H_5 . C$ enthalte.

Die von Joh. Pinnow ausgeführten Versuche, deren Einzelheiten in der folgenden Mittheilung dargelegt sind, lassen über den erläuterten Verlauf der Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf Benzenylamidoxim keinen Zweifel zu.

Dass diese Deutung die einzig zutreffende ist, folgt weiter daraus, dass die Umlagerung von Amidoximen in monoalkylirte Harnstoffe sich auch durch Phosphorpentachlorid bewirken lässt. Bringt man in absolut ätherischer Lösung äquimolekulare Mengen von

---

[1]) Kyaphenin verlangt 13.59 und Diphenylharnstoff 12.28 pCt. Stickstoff. Kyaphenin schmilzt bei 231° und Diphenylharnstoff bei 235°.

Amidoxim und Phosphorpentachlorid zusammen, so tritt geringe Erwärmung ein. Schüttelt man alsdann mit Wasser, so bleiben in der Aether kleine Mengen von dem dem angewandten Amidoxim entsprechenden Nitril zurück, während beim Eindampfen der sauren wässerigen Lösung der monoalkylirte Harnstoff auskrystallisirt.

Allerdings erfolgt die Umwandlung der Amidoxime in die isomeren monosubstituirten Harnstoffe weder durch Benzolsulfonsäurechlorid noch durch Phosphorpentachlorid unter den bislang innegehaltenen Bedingungen in sehr glatter Weise; die Ausbeute an reinem monosubstituirten Harnstoff betrug bei den mit Benzolsulfonsäurechlorid angestellten Versuchen in maximo 43 pCt. vom Gewicht des angewandten Amidoxims.

Die monoalkylirten Harnstoffe sind indessen auch nicht die einzigen fassbaren Reactionsproducte, welche bei der Wechselwirkung zwischen Benzolsulfonsäurechlorid, Natriumcarbonat und Amidoximen entstehen.

Aus dem Phenyläthenylamidoxim $C_6H_5 . CH_2 . C : NOH . NH_2$ hat A. Pinnow neben Benzylharnstoff $C_6H_5 . CH_2 . NH . CO . NH_2$ auch Benzolsulfonsäurephenyläthenylamidoximester, d. h. diejenige Verbindung erhalten, deren gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH_2 . C : NONa . NH_2 + C_6H_5SO_2Cl$$
$$= C_6H_5 . CH_2 . C : NOSO_2 . C_6H_5 . NH_2 + NaCl$$

stattfindende Bildung man in erster Linie erwarten durfte.

Bei der unter Wasserausschluss in Chloroformlösung erfolgenden Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf *p*-Homobenzenylamidoxim und trockenes Natriumcarbonat ist Joh. Pinnow, als er das Chloroform verdunstete und den Rückstand mit Wasser erschöpfte, in dem dabei ungelöst bleibenden Oele einem schwefelhaltigen Reactionsproduct begegnet, das durch Auflösen in heissem Alkohol in Krystallen zu erhalten war.

Die bei der Analyse desselben erhaltenen Werthe stimmen jedoch nicht auf den zu erwartenden Phenylsulfonsäureester:

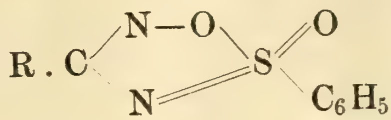
$$\overset{(4)}{CH_3} . C_6H_5 . \overset{(1)}{C} : NOSO_2C_6H_5 . NH_2,$$

sondern auf eine daraus durch Wasserabspaltung entstandene Verbindung.

Die betreffende Substanz ist sehr stabil und verhält sich chemisch völlig indifferent.

Ein schwefelhaltiges Reactionsproduct, welches gleiche Eigenschaften zeigt, ist in sehr geringer Menge auch aus dem Benzenylamidoxim unter gleichen Bedingungen zu gewinnen.

Weitere Versuche sind erforderlich, um festzustellen, ob in diesen Körpern und anderen auf analogem Wege erhaltenen, schwefelhaltigen Umwandlungsproducten der Amidoxime Substanzen vorliegen, welche ähnlich wie die Azoxime constituirt und nach der allgemeinen Formel



zusammengesetzt sind.

---

662. Joh. Pinnow: Ueber die Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf *p*-Homobenzenylamidoxim, Benzenylamidoxim und Phenyläthenylamidoxim.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCLXXVI; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die folgenden Versuche zielen darauf ab, festzustellen, ob bei der unter Wasserausschluss erfolgenden Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf die Natriumverbindungen der Amidoxime, bezw. auf ein Gemisch aus Amidoxim und trockener Soda, in der in der vorstehenden Mittheilung besprochenen Weise 2 Molekülen Amidoxim 1 Molekül Wasserstoff unter Bildung eines Dehydrodiamidoxims entzogen wird, oder ob die Reaction in einem anderen Sinne verläuft. Meine Versuche zeigen, dass die Amidoxime unter den soeben erläuterten Bedingungen in die damit isomeren monoalkyliyten Harnstoffe übergehen. Ich habe mit *p*-Homobenzenylamidoxim und Phenyläthenylamidoxim experimentirt, auch die Goldberg'schen Versuche mit Benzenylamidoxim wiederholt und dabei die folgenden Resultate erhalten:

Umlagerung von *p*-Homobenzenylamidoxim, $\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4\overset{1}{C}$: NOH . NH_2, in *p*-Tolylharnstoff, $\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4\overset{1}{N}H . CO . NH_2$.

Wenn man ein inniges Gemisch aus 15 Theilen *p*-Homobenzenylamidoxim und 5.3 Theilen geschmolzener und nach dem Erkalten wieder gepulverter Soda in 80 Theilen Chloroform vertheilt und dazu allmählich eine Auflösung von 17.65 Theilen Benzolsulfonsäurechlorid in 40 Theilen Chloroform trägt, so findet starke Erwärmung und von Zeit zu Zeit ein durch die entwickelte Kohlensäure veranlasstes Aufbrausen statt. Wenn die Reaction nachlässt, erwärmt man das Gemisch noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade, verjagt alsdann

das Chloroform und kocht die zurückbleibende ölige Masse wiederhol mit Wasser aus. Bei dem Erkalten scheidet sich aus den Wasserauszügen in weissen Krystallen eine Verbindung ab, welche durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol un schwer im chemisch reinen Zustande gewonnen werden kann. Dieselbe schmilzt bei 180°, löst sich in heissem Wasser, leicht in Alkoho und Aether, schwer in Benzol und Chloroform und fast gar nicht in Ligroïn. Sie ist wie das *p*-Homobenzenylamidoxim nach der Forme $C_8H_{10}N_2O$, zusammengesetzt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch					
C_8	96	64.00	63.70	63.91	64.31	63.71	64.16	—
H_{10}	10	6.67	6.86	7.05	6.95	6.93	7.00	—
N_2	28	18.67	—	—	—	—	—	18.88
O	16	10.66	—	—	—	—	—	—
	150	100.00.						

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:

Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
150	148	152

Die Substanz ist in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften von dem schon bei 146° schmelzenden *p*-Homobenzenylamidoxim völlig verschieden, sie löst sich nicht mehr in Säuren und Alkalien und verhält sich überhaupt chemisch sehr indifferent. Eisenchlorid ruft in Lösungen des Körpers keine Rothfärbung mehr hervor, was auf eine völlige Umlagerung der Oximidgruppe des angewandten Amidoxims bei dem obigen Processe hindeutet.

Die bei der Elementaranalyse für den Wasserstoff erhaltenen Werthe, sowie die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung schliessen die Auffassung der Verbindung als Dehydro-di-*p*-homobenzenylamidoxim, $C_{16}H_{18}N_4O_2$, aus, welcher hypothetische Körper ein Molekulargewicht von 298 haben und nur 6.04 pCt. Wasserstoff enthalten sollte.

Die bei 180° schmelzende Verbindung wird bereits durch längeres Kochen mit Eisessig in Kohlensäure, *p*-Toluidin und Ammoniak zerlegt; das *p*-Toluidin erhält man unter den angegebenen Bedingungen in der Form von *p*-Acettoluid, welches an dem bei 147° liegenden Schmelzpunkte und den hierunter angeführten Ergebnissen der Elementaranalyse leicht als solches erkannt wurde.

	Theorie		Versuch	
C_9	108	72.47	72.20	—
H_{11}	11	7.39	7.76	—
N	14	9.40	—	10.06
O	16	10.74	—	—
	149	100.00.		

Die gleichen Zersetzungsproducte erhält man, wenn man die Sub-
tanz mit verdünnter Salzsäure eine Stunde lang auf 160° im Ein-
chlussrohr erhitzt.

Bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt geht die bei 180°
chmelzende Substanz unter Ammoniakentwickelung in den bei 259°
chmelzenden Di-*p*-tolylharnstoff, $\overset{4}{C}H_3 . C_6H_3\overset{1}{N}H . CO . \overset{1}{N}H . C_6H_4 . \overset{4}{C}H_3$,
iber, wie auch die nachstehende Elementaranalyse erweist:

	Theorie		Versuch	
C_{15}	180	75.00	74.77	—
H_{16}	16	6.67	7.03	—
N_2	28	11.67	—	11.97
O	16	6.66	—	—
	240	100.00.		

Ein Acetylderivat des bei 180° schmelzenden Umwandlungspro-
ductes des *p*-Homobenzenylamidoxims konnte nicht erhalten werden,
da Essigsäureanhydrid darauf bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein-
wirkt und schon bei 100° weitgehende Zersetzung hervorruft.

Bei dem Erhitzen mit Benzoylchlorid wird die bei 180° schmel-
zende Substanz im Sinne der in der vorstehenden Mittheilung von
Hrn. Prof. Tiemann angeführten Gleichung in Benzonitril und das bei
156° schmelzende Benzoyl-*p*-toluid, $C_6H_5CO . \overset{1}{N}H . C_6H_4 . \overset{4}{C}H_3$, zer-
legt. Die letztere Verbindung, auf diesem Wege hergestellt, hat bei
der Elementaranalyse die folgenden Zahlen gegeben:

	Theorie		Versuch	
C_{14}	168	79.62	79.21	—
H_{13}	13	6.16	7.54	—
N	14	6.64	—	7.05
O	16	7.58	—	—
	211	100.00.		

Die beschriebenen Eigenschaften und die angeführten Umsetzungen
sind aber die des mit dem *p*-Homobenzenylamidoxim isomeren *p*-Tolyl-
harnstoffs, $CH_3 . C_6H_4NH . CO . NH_2$, welcher genau bei 180° schmilzt,
und das obige Reactionsproduct wird dadurch mit Sicherheit als
p-Tolylharnstoff charakterisirt.

Unter den angeführten Verhältnissen wird mithin das *p*-Homo-
benzenylamidoxim durch das Benzolsulfonsäurechlorid in den isomeren
p-Tolylharnstoff umgewandelt; das Benzolsulfonsäurechlorid geht dabei
in Benzolsulfonsäure über, welche sich in den von auskrystallisirtem
p-Tolylharnstoff abfiltrirten, wässerigen Auszügen des Reactionspro-
ductes leicht nachweisen lässt.

Die Zersetzung erfolgt unzweifelhaft in mehreren Phasen, wie
dies in der vorstehenden Mittheilung erläutert worden ist.

Der soeben erörterte Reactionsverlauf ergiebt sich ferner au aus folgenden Versuchen:

m-Brom-*p*-tolylharnstoff aus dem durch Umlagerung v *p*-Homobenzenylamidoxim erhaltenen *p*-Tolylharnstoff,

$$\overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{Br} . C_6H_3 . \overset{4}{N}H . CO . NH_2.$$

Wenn man Brom auf die Lösung des *p*-Tolylharnstoffs in Ei essig wirken lässt, so entsteht ein Gemenge verschiedener Bron substitutionsproducte des betreffenden Harnstoffes, aus welchem i dessen durch fractionirte Krystallisation ohne allzugrosse Schwierigke der bei 184.5⁰ (uncorr.) schmelzende *m*-Brom-*p*-tolylharnstoff isoli werden kann. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich i Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Thorie		Versuch		
C_8	96	41.92	61.91	—	—
H_9	9	3.93	4.17	—	—
Br	80	34.94	—	35.19	—
N_2	28	12.23	—	—	12.05
O	16	6.98	—	—	—
	229	100.00.			

Der *m*-Brom-*p*-tolylharnstoff wird durch Digeriren mit Salzsäur im Einschlussrohr bei 160⁰ in Ammoniak, Kohlensäure und *m*-Brom-*p*-toluidin gespalten, welches letztere an dem bei 240⁰ liegenden Siedepunkte und dem nachstehend verzeichneten Ergebniss einer damit angestellten Stickstoffbestimmung als solches erkannt wurde.

Stickstoffbestimmung:

	Ber. für C_7H_8BrN	Gefunden
N	7.53	7.57 pCt.

Bei dem Erhitzen mit Benzoylchlorid wird der *m*-Brom-*p*-tolylharnstoff in Benzonitril und das bei 148.5⁰ schmelzende Benzoyl-*m*-brom-*p*-toluid zerlegt, welches selbst in verdünntem siedeudem Alkohol, ebenso in Benzol und Aether leicht, ziemlich schwer aber in Ligroïn löslich ist und bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen gegeben hat:

	Theorie		Versuch	
C_{14}	168	57.93	57.86	—
H_{12}	12	4.14	4.29	—
Br	80	27.58	—	—
N	14	4.83	—	4.83
O	16	5.52	—	—
	290	100.00.		

Umlagerung des Benzenylamidoxims in Phenylharnstoff.

Nach Ermittelung des im Vorstehenden erörterten Thatbestandes konnte ich durch Wiederholung der Goldberg'schen Versuche leicht darthun, dass die Reaction bei dem Benzenylamidoxim in analoger Weise verläuft und dass das Goldberg'sche Dehydrodibenzenylamidoxim Phenylharnstoff ist.

Phenylharnstoff, $C_6H_5HN.CO.NH_2$.

Derselbe wird aus dem Reactionsgemisch genau ebenso isolirt, wie ich dies für den *p*-Tolylharnstoff beschrieben habe. Der erhaltene, in weissen Nadeln krystallisirende Phenylharnstoff schmolz bei 147°, war leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, löslich in Benzol und Aether, schwer löslich in Chloroform und kaltem Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch: Goldberg			Versuch: Pinnow	
C_7	84	61.76	62.07	—	—	61.70	—
H_8	8	5.88	5.70	—	—	6.06	—
N_2	28	20.59	—	20.89	21.13	—	21.10
O	16	11.77	—	—	—	—	—
	136	100.00.					

Der Phenylharnstoff wird, wie auch Goldberg an seinem Reactionsproduct beobachtet hat, durch Salzsäure im Einschlussrohr bei 160° in Anilin, Ammoniak und Kohlensäure, sowie durch Benzoylchlorid in Benzanilid, Benzonitril, Salzsäure und Kohlensäure zerlegt.

Acetylphenylharnstoff, $C_6H_5HN.CO.NHCO.CH_3$.

Das von Goldberg unter dem Namen Triacetyldehydrodibenzenylamidoxim beschriebene, durch Erhitzen des sogenannten Dehydrodibenzenylamidoxims mit Essigsäureanhydrid erhaltene, in weissen Nadeln krystallisirende Acetylderivat ist Acetylphenylharnstoff; der von Goldberg und mir bei 182—183° beobachtete Schmelzpunkt stimmt genau mit dem Schmelzpunkt des Acetylphenylharnstoffs überein, welchen Creath[1]) aus Phenylharnstoff und Diphenylguanidin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, Kühn[2]) durch Addition von Carbanil an Acetamid dargestellt hat.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch: Goldberg		Versuch: Pinnow	
C_9	108	60.67	61.08	—	60.62	—
H_{10}	10	5.62	5.88	—	5.87	—
N_2	28	15.73	—	14.02	—	15.95
O_2	32	17.93	—	—	—	—
	178	100.00.				

[1]) Diese Berichte VIII, 1181.

[2]) Diese Berichte XVII, 2882.

Diphenylharnstoff, $HC_6H_5N . CO . NHC_6H_5$.

Durch Erhitzen des vermeintlichen Dehydrodibenzenylamidoxin über seinen Schmelzpunkt glaubte Goldberg Kyaphenin erhalten z haben; er folgerte dies aus dem bei 232° liegenden Schmelzpunl der von ihm dargestellten Verbindung (Kyaphenin schmilzt bei 231° und dem weiter unten angeführten Ergebniss der von ihm damit ang stellten Stickstoffbestimmung. Thatsächlich wird der Monopheny harnstoff, wie bekannt, unter den genannten Bedingungen in Diph nylharnstoff und Harnstoff umgewandelt, welcher letztere unter Am moniakentwickelung weiter zerfällt. Dass die betreffende Verbindun Diphenylharnstoff und nicht Kyaphenin ist, beweisen die nachsteher den Ergebnisse der Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			Goldberg	Pinnow	
C_{13}	156	73.58	—	73.11	—
H_{12}	12	5.66	—	5.97	—
N_2	28	13.21	13.35	—	13.49
O	16	7.55	—	—	—
	212	100.00.			

p-Bromphenylharnstoff, $\overset{4}{Br}C_6H_4\overset{1}{N}H . CO . NH_2$.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Auflösung des vermeint lichen Dehydrodibenzenylamidoxims in Eisessig glaubte Goldberg ein bei 198° schmelzendes Tribromdehydrodibenzenylamidoxim er halten zu haben. Thatsächlich entsteht unter diesen Bedingungen ein Gemenge verschiedener Bromsubstitutionsproducte des Phenylharnstoffs aus welchem sich durch wiederholte fractionirte Krystallisationen der *p*-Bromphenylharnstoff isoliren lässt. Derselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Aus Benzol wird er in glänzenden weissen silbergänzenden Nadeln erhalten, welche sich bei 260° unter Bräunung beginnen zu zersetzen, ohne zu schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_7	84	39.07	38.79	—
H_7	7	3.26	3.47	—
Br	80	37.21	—	—
N_2	28	13.02	—	13.15
O	16	7.44	—	—
	215.			

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr auf 160° wird der *p*-Bromphenylharnstoff in bei 60 — 61° schmelzendes *p*-Bromanilin, Ammoniak und Kohlensäure zerlegt.

Stickstoffbestimmmung in $\overset{4}{Br}C_6H_4\overset{1}{N}H_2$.

	Berechnet	Gefunden
N	8.14	8.46 pCt.

Dibromanilin, dessen Bildung Goldberg bei dem Erhitzen des vermeintlichen Tribromdehydrodibenzenylamidoxims mit Salzsäure beobachtet hat, rührt voraussichtlich zumal von Dibromsubstitutionsproducten des Phenylharnstoffs her, welche sich in dem von Goldberg verarbeiteten Gemische befanden. Dibromanilin entsteht aus dem reinen *p*-Bromphenylharnstoff und Salzsäure in Folge secundärer Zersetzungen nur dann, wenn man einen grossen Ueberschuss von letzterer anwendet und längere Zeit auf 160° erhitzt.

Durch Benzoylchlorid wird der *p*-Bromphenylharnstoff in Kohlensäure, Benzonitril und Benzoyl-*p*-bromanilid, $C_6H_5 . CO . \overset{1}{N}HC_6H_4\overset{4}{Br}$ umgewandelt.

Das letztere schmilzt bei 201° und hat bei der Elementaranalyse die folgenden Resultate geliefert:

	Theorie		Versuch		
C_{13}	156	56.52	56.18	—	—
H_{10}	10	3.62	3.89	—	—
Br	80	28.99	—	29.66	—
N	14	5.07	—	—	5.35
O	16	5.80	—	—	—
	276	100.00.			

Umwandlungsproduct des *p*-Homobenzenylamidoximbenzolsulfonsäureesters, $C_{14}H_{12}SN_2O_2$.

Der *p*-Tolylharnstoff ist nicht das einzige Product der durch Benzolsulfonsäurechlorid bewirkten Zersetzung des *p*-Homobenzenylamidoxims. Bei dem Auskochen des Reactionsproductes mit Wasser bleibt immer eine ölige Masse ungelöst. Wenn man diese in Alkohol aufnimmt, den Alkohol abdampft, wodurch gleichzeitig das in dem Rückstand noch vorhandene Wasser verjagt wird, wieder in heissem Alkohol löst und stark abkühlt, so scheidet sich ein krystallinisches Pulver ab. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lässt sich daraus eine schwefelhaltige Verbindung in seidenglänzenden, bei 89° schmelzenden Nadeln gewinnen, welche sich leicht in Benzol, Chloroform, Aether und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und garnicht in Wasser lösen. Die Substanz ist gegen Säuren und Alkalien indifferent und nach der oben angegebenen Formel zusammengesetzt.

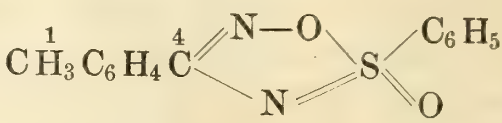
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C_{14}	168	61.76	62.26	61.91	—	—
H_{12}	12	4.41	4.73	4.73	—	—
S	32	11.77	—	—	11.53	—
N_2	28	10.29	—	—	—	10.19
O_2	32	11.77	—	—	—	—
	272	100.00.				

Bei der Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf das Natriumsalz des *p*-Homobenzenylamidoxims sollte sich nach der Gleichung:

$$\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4\overset{4}{C} : NONa . NH_2 + C_6H_5SO_2Cl$$
$$= \overset{4}{C}H_3 . C_6H_4\overset{1}{C} : NOSO_2C_6H_5 . NH_2 + NaCl$$

der Benzolsulfonsäureester des *p*-Homobenzenylamidoxims bilden. Die procentische Zusammensetzung des soeben beschriebenen Körpers entspricht einer aus diesem Ester durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entstandenen Verbindung; die betreffende Substanz ist mithin vielleicht azoximartig nach der Formel:



constituirt. Sie ist äusserst schwierig von anhaftenden, harzigen Verunreinigungen zu trennen; bislang habe ich davon noch nicht Quantitäten gewonnen, welche eine eingehende Untersuchung gestatten.

Ein sich gleich verhaltendes, bei 157—158° schmelzendes, schwefelhaltiges Reactionsproduct wird in sehr geringer Menge auch aus dem Benzenylamidoxim erhalten.

Um nachzuweisen, dass bei der Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf Amidoxime und Natriumcarbonat allgemeiner eine Umlagerung der Amidoxime in monoalkylirte Harnstoffe stattfindet, habe ich noch ein Amidoxim, das Phenyläthenylamidoxim, in den Kreis meiner Untersuchung gezogen.

Umlagerung des Phenyläthenylamidoxims, $C_6H_5CH_2 . C : NOH . NH_2$, in Benzylharnstoff, $C_6H_5 . CH_2 . NH . CO . NH_2$.

Wenn man Phenyläthenylamidoxim in Chloroformlösung mit trockenem Natriumcarbonat und Benzolsulfonsäurechlorid erhitzt und nach beendigter Reaction das Chloroform verdunstet, so wird dem

Rückstande durch heisses Wasser in der That Benzylharnstoff, $C_6H_5CH_2NH.CO.NH_2$, entzogen, welcher als solcher an dem bei 148⁰ liegenden Schmelzpunkte, seinen Löslichkeitsverhältnissen, seinem chemischen Verhalten und durch die Analyse erkannt wurde.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	64.00	63.83	—
H_{10}	10	6.67	6.93	—
N_2	28	18.67	—	18.35
O	16	10.66	—	—
	150	100.00.		

Die Ausbeute an Benzylharnstoff war allerdings nicht gross; es wurden an reinem Benzylharnstoff nur etwa 8 pCt. vom Gewicht des angewandten Amidoxims erhalten.

Benzolsulfonsäurephenyläthenylamidoximester, $C_6H_5CH_2.C:NO.SO_2C_6H_5.NH_2$.

Dagegen entstehen in diesem Falle grössere Mengen eines in Wasser kaum löslichen, schwefelhaltigen Reactionsproductes, welches von heissem Alkohol leicht aufgenommen wird und sich daraus beim Erkalten in derben, diamantglänzenden Krystallen abscheidet. Die Verbindung löst sich auch in Chloroform und Benzol, aber nicht in Wasser, Aether und Ligroïn. Sie ist, wie die hierunter angeführten, bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen darthun, der Benzolsulfonsäurephenyläthenylamidoximester, d. i. diejenige Verbindung, deren Bildung man bei der Wechselwirkung zwischen dem Natriumsalz des Phenyläthenylamidoxims und Benzolsulfonsäurechlorid in erster Linie zu erwarten hat.

	Theorie		Versuch			
C_{14}	168	57.93	57.95	57.72	—	—
H_{14}	14	4.83	5.32	4.69	—	—
N_2	28	9.66	—	—	9.48	—
S	32	11.03	—	—	—	11.51
O_3	48	16.55	—	—	—	—
	290	100.00.				

Der Benzolsulfonsäurephenyläthenylamidoximester wird durch Säuren und Alkalien leicht in die Verbindungen gespalten, aus denen er entstanden ist. Er ist äusserst leicht zersetzlich und wird bereits bei dem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Abgabe von Wasser in ein

rothes Harz verwandelt; gleichwohl ist es bislang weder durch E hitzen mit Wasser noch durch die Einwirkung wasserentziehend Agentien gelungen, daraus eine wohlcharakterisirte, um ein Moleki Wasser ärmere, sich neutral verhaltende Verbindung zu gewinne welche dem aus p-Homobenzenylamidoxim dargestellten schwefelha tigen Körper genau analog zusammengesetzt ist.

---

663. Ferd. Tiemann: Ueber eine neue Bildungsweise de Benzenylhydrazoximamidobenzylidens.

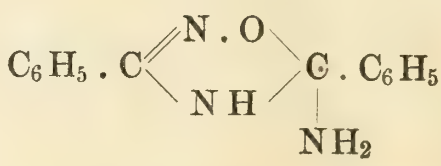
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCCCLXXVII; eingegangen am 1. December.

Vor einiger Zeit habe ich[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass da Benzenylamidoxim unter der Einwirkung schwacher Oxydationsmittel z. B. von Diazobenzolchlorid, salpetriger Säure, Ferricyankalium etc. in eine bei 124 — 125° schmelzende Verbindung von der Formel $C_{14}H_{13}N_3O$ übergeht, indem gemäss der Gleichung:

$$2C_7H_8N_2O = C_{14}H_{13}N_3O + H_3NO$$

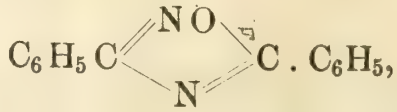
aus 2 Molekülen Benzenylamidoxim die Elemente von 1 Molekül Hydroxylamin abgespalten werden.

J. Stieglitz[2]) hat die Bildungsbedingungen und Eigenschaften der neuen Verbindung eingehend erforscht, für dieselbe die Constitutionsformel:



abgeleitet und sie demgemäss als Benzenylhydrazoximamidobenzyliden bezeichnet.

Das ziemlich zersetzliche Benzenylhydrazoximamidobenzyliden ist zumal dadurch ausgezeichnet, dsss es unter der Einwirkung von schwachen Säuren mit grösster Leichtigkeit Ammoniak abspaltet und in das sehr beständige Dibenzenylazoxim,



übergeht.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 3128.

[2]) Diese Berichte XXII, 3148.

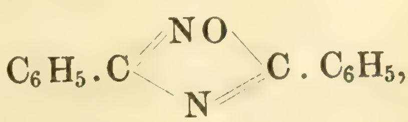
Es ist bemerkenswerth, dass eine Bromverbindung des Benzenyl-ydrazoximamidobenzylidens entsteht, wenn man Brom zu einer bsolut alkoholischen Lösung des Benzenylamidoxims tropfen lässt.)ie braune Flüssigkeit wird dabei zunächst unter Bromwasserstoff-ildung und Gasentwickelung entfärbt; nach einiger Zeit aber ver-chwindet die Farbe des freien Broms nicht mehr und gleichzeitig be-innen zunächst weisse, später rothe Krystalle sich auszuscheiden.)em Anschein nach ist die weisse Verbindung ein Bromhydrat des enzenylhydrazoximamidobenzylidens und der rothe Körper ein Brom-dditionsproduct an das letztere. Die weisse Verbindung lässt sich ämlich in die rothe umwandeln, wenn man zu einer alkoholischen ösung der ersteren Brom tropft. Das Brom ist so lose gebunden, ass bei der Analyse weder der weissen noch der rothen Krystalle islang genügend übereinstimmende Zahlen haben erhalten werden önnen, um für diese Körper zuverlässige Formeln aufzustellen.

Das lose gebundene Brom lässt sich leicht vollständig abtrennen. esonders geeignet dazu ist wässeriges Ammoniak, welches die rothen rystalle sofort entfärbt und auch aus den weissen Krystallen Brom-asserstoffsäure abspaltet. Löst man die so erhaltene, völlig weisse lasse in Alkohol, so fällt auf Zusatz von Wasser reines bei 125^0 chmelzendes Benzenylhydrazoximamidobenzyliden in glänzenden Blätt-hen aus.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{14}	168	70.20	69.80	—
H_{13}	13	5.45	5.84	—
N_3	42	17.57	—	17.78
O	16	6.69	—	—
	239	100.00.		

Kocht man dagegen die weissen oder rothen Krystalle in alkoholi-cher Lösung einmal auf, so spaltet sich Bromammonium ab und leichzeitig wird Dibenzenylazoxim,



ebildet. Dieser Befund erklärt sich leicht durch das oben erläuterte /erhalten des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens gegen verdünnte äuren.

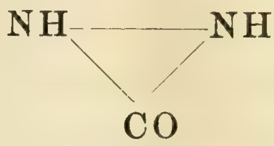
Herr Hans Krümmel, welcher diese Versuche ausgeführt hat, ird später über die Einzelheiten derselben berichten.

664. Martin Freund: Zur Kenntnis der Biazolone.

(Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakol. Instituts zu Ber

(Eingegangen am 3. December.)

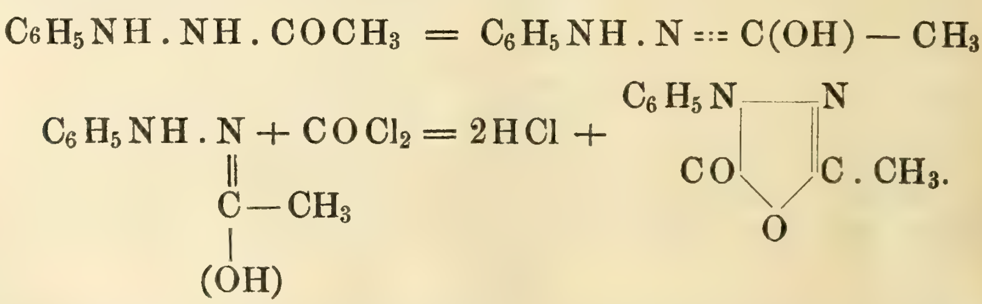
Vor einigen Jahren habe ich in Gemeinschaft mit B. B. Go smith[1]) gezeigt, dass die Säure- und Harnstoffderivate des Phen hydrazins mit Phosgen und Thiophosgen leicht in Reaction tret und dass sich dabei unter Abspaltung von Salzsäure schön krystallisi Körper bilden, welche anfänglich als Abkömmlinge des hypothetisc Carbizins



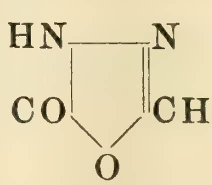
angesprochen wurden, imdem man die Reaction z. B. beim Acet phenylhydrazin in folgender Weise verlaufend dachte:

$$C_6H_5NH.NH.COCH_3 + COCl_2 = 2HCl + C_6H_5N{-}N{-}COC \quad (\text{N—N verbunden durch } CO)$$

Versuche, welche ich später mit F. Kuh[2]) zusammen angestellt hal zeigten indess, dass jene Auffassung zu verwerfen sei und führten der Ansicht, dass bei der Einwirkung von Carbonyl- und Thioc bonylchlorid auf die Säure- und Harnstoffderivate des Phenylhydrazi die letzteren nicht in der ihnen gewöhnlich zugeschriebenen, sonde in einer tautomeren Form in Reaction treten



Die Körper leiten sich demnach von einem ringförmigen Comple



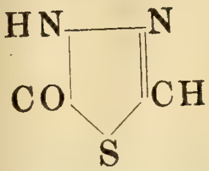
ab, welchem, in Anlehnung an die Nomenclatur von Hantzsc kurzweg der Name »Biazolon« beigelegt wurde. Um Missverständnis

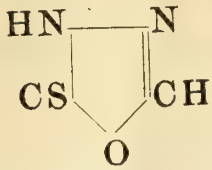
---

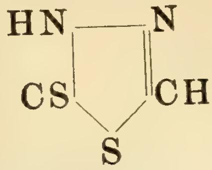
[1]) Diese Berichte XXI, 2456.

[2]) Diese Berichte XXIII, 2821.

vermeiden, werde ich für jene Stammsubstanz in Zukunft den rrecteren Ausdruck »Oxybiazolon« wählen, während für die Formen:


Thiobiazolon


ψ-Thiobiazolon


Dithiobiazolon

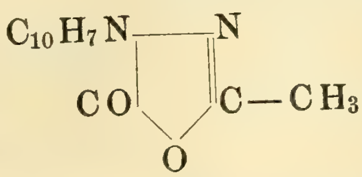
ie schon früher gebrauchten Namen beibehalten werden sollen.

Die Reaction, welche ursprünglich nur an Derivaten des Phenylydrazins studirt wurde, ist nunmehr von den Herren Hillringhaus, chuftan, Thilo und Wolf auch auf Abkömmlinge anderer Hydraine ausgedehnt worden. Die dabei erhaltenen Resultate, welche den rüher gewonnenen zur Bestätigung dienen, mögen in Kurzem hier rwähnung finden.

inwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Derivate des β-Naphtylhydrazins.

von A. Hillringhaus. [1])

β-Naphtyl-methyl-oxybiazolon,



Acetylnaphthylhydrazin vom Schmelzpunkt 167° wurde mit einem Ueberschuss von in Toluol gelöstem Phosgen 2—3 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt.

Nach dem Erkalten findet man in dem Rohre eine gelbbraune Flüssigkeit, aus der beim Verdunsten auf dem Wasserbade bräunlich gefärbte, nadelförmige Krystalle sich ausscheiden.

Aus verdünntem Alkohol einige Male umkrystallisirt, wurden dieselben rein weiss und seidenglänzend.

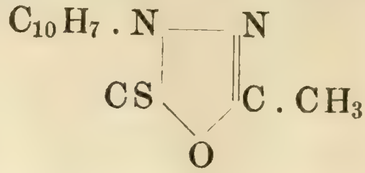
Der neue Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Wasser, selbst heissem, fast unlöslich.

Der Schmelzpunkt wurde bei 125° gefunden.

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	
C	69.02	68.78	—	pCt.
H	4.42	4.59	—	»
N	12.38	—	12.579	»

[1]) Beitrag zur Kenntnis des β-Naphtylcarbizins, Inaug.-Dissert., Berlin 1890. Diese Berichte XXII, 2656.

β-Naphtyl-methyl-ψ-thiobiazolon,



In derselben Weise wie Phosgen wirkt auch Thiophosgen a Acetylnaphtylhydrazin ein; erhitzt man Benzollösungen jener beid Substanzen — bei einem Ueberschuss von Thiophosgen — in eine Kolben unter Rückfluss etwa eine Stunde zum Kochen, so hinte lässt das Reactionsproduct, wenn es in einer Schale der freiwillige Verdunstung überlassen wird, schmutzig braune Krystalle.

Dieselben wurden zu wiederholten Malen aus heissem Alkoh umkrystallisirt und erschienen schliesslich in Form von gelben, glän zenden Nädelchen, die unter Anwendung von Tierkohle fast weis erhalten wurden.

Die neue Substanz, welche sich durch aussergewöhnliche Krystal lisationsfähigkeit auszeichnet, ist in Alkohol, Benzol, Aether un Chloroform leicht, in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, i kaltem Wasser jedoch unlöslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 109°.

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2SO$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.47	64.27	—	pCt.
H	4.13	4.54	—	»
N	11.57	—	11.77	»

Phenyl-β-naphtylsulfosemicarbazid,

$C_{10}H_7 . NH . NH . CS . NH . C_6H_5$.

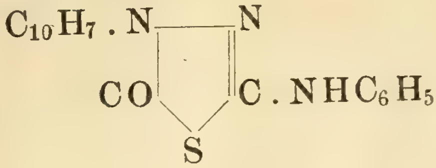
Werden gleiche Moleküle Naphtylhydrazin und Phenylsenföl, beide in Alkohol gelöst, zusammengebracht, so giebt sich die eintretende Reaction durch lebhafte Wärmeentwicklung kund und es scheiden sich aus der Lösung etwas bräunlich gefärbte Krystalle ab. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus wenig absolutem, heissem Alkohol erhält man rein weisse Blättchen.

Die neue Verbindung ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich, schwer dagegen in Benzol und Aether. In Wasser löst sie sich selbst beim Erwärmen nicht auf.

Der Schmelzpunkt liegt bei 202°.

Ber. für $C_{17}H_{15}N_3S$		Gefunden
N	14.33	14.44 pCt.

β-Naphtyl-anilido-thiobiazolon,

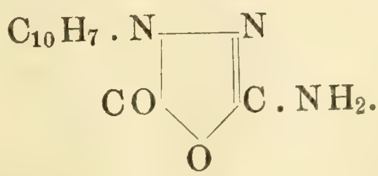


Fein pulverisiertes Phenyl-β-naphtylsulfosemicarbazid wurde mit inem Ueberschuss des in Toluol gelösten Phosgens in einem Stöpselefäss übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Jmschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Man giesst alsdann las Reactionsproduct, welches äusserlich unverändert scheint, in eine Schale und lässt bei gewöhnlicher Temperatur das Toluol verdunsten. Da der neue Körper in Alkohol fast unlöslich ist, so wird der Rückstand zur Entfernung von unangegriffenem Semicarbazid erst mit Alkohol extrahirt und dann aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die neue Verbindung scheidet sich beim Erkalten in rein weissen flockigen Krystallen ab, welche bei 198—199° schmelzen. In Wasser sind dieselben fast unlöslich, in Alkohol und Aether sehr schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich.

Die Analysen ergaben Werte, die auf die Formel $C_{18}H_{13}N_3OS$ hinweisen.

Ber. für $C_{18}H_{13}N_3OS$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	67.71	67.52	—	pCt.
H	4.075	4.47	—	»
N	13.17	—	13.46	»

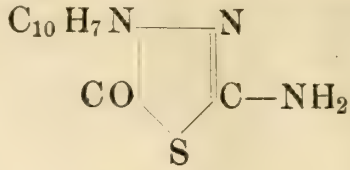
β-Naphtyl-amido-oxybiazolon,



Lässt man pulverisiertes β-Naphtylsemicarbazid $C_{10}H_7$. NH . NH . CO . NH_2 mit einem Ueberschuss von in Toluol gelöstem Phosgen unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und giesst dann das Reactionsproduct zur Verdunstung in eine Schale, so hinterbleibt ein gelbgefärbter krystallinischer Rückstand, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt, schöne, fast weisse prismatische Nädelchen vom Schmelzpunkte 227° liefert.

Der neue Körper löst sich leicht in Alkohol, nur schwer in Aether und Benzol, während er in Wasser und Chloroform unlöslich ist.

β-Naphtyl-amido-thiobiazolon,



Der beim Schütteln von β-Naphtylsulfosemicarbazid,

$$C_{10}H_7 . NH . NH \atop NH_2 > CS,$$

mit einer Phosgenlösung und nachherigem Verdunstenlassen des Lösungsmittels gewonnene schmutzig braune Rückstand wird in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich dann der neue Körper in röthlich gelben Blättchen ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren fast weiss vom Schmelzpunkt 220° erhalten werden.

Die Verbindung ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol ziemlich leicht löslich.

Im Anschluss an obige Versuche habe ich noch folgende Derivate des β-Naphtylhydrazins gewonnen:

Oxalyl-β-naphtylhydrazin,

$$\begin{array}{l} CO-NH-NH . C_{10}H_7 \\ | \\ CO-NH-NH . C_{10}H_7. \end{array}$$

Gleiche Moleküle β-Naphtylhydrazin und Oxaläther wurden mit einander gekocht, bis eine klare, rothbraune Lösung entstanden war. Dieser wurde alsdann absoluter Alkohol zugefügt und dieselbe noch heiss in eine Schale gegossen. Beim Erkalten schieden sich neben öligen und harzigen Producten dunkel rothbraune Krystalle ab, die auf einer Thonplatte getrocknet wurden. Beim Behandeln mit heissem absolutem Alkohol löste sich nur ein Theil der Substanz, während ein geringerer Theil ungelöst blieb. Durch Absaugen wurde der letztere von der Lösung getrennt, aus der sich bei längerem Stehen schöne blättchenförmige Krystalle ausschieden.

Zunächst wurde der auf dem Filter zurückgebliebene, in Alkohol unlösliche Rückstand auf seine Löslichkeitsverhältnisse geprüft und dabei gefunden, dass derselbe in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Obwohl die Verbindung, die bei 277° schmilzt, nicht analysirt wurde, unterliegt es doch keinem Zweifel, dass in ihr das Oxalylnaphtylhydrazin vorliegt.

Oxal-β-Naphtylhydrazinsäureäthyläther.

$$\begin{array}{l} CO-NH-NH . C_{10}H_7 \\ | \\ CO . O . C_2H_5. \end{array}$$

Der bei der Darstellung des Oxalylnaphtylhydrazins neben diesem entstehende, in Alkohol lösliche Körper zeigte den Schmelzpunkt 159°.

In Wasser ist derselbe fast unlöslich, in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_3$		Gefunden
N	10.85	10.81 pCt.

Oxalyl-β-Naphtylhydrazinsäure.

$$\begin{array}{l} CO.NH.NH.C_{10}H_7 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Der soeben beschriebene Aether lässt sich leicht verseifen, wenn man ihn in heissem Alkohol gelöst mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Es scheidet sich sofort das Kalisalz der Säure aus, welches durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und dann getrocknet wurde.

In wenig Wasser gelöst, wird durch Zusatz von concentrirter Salzsäure die freie Säure daraus abgeschieden.

Dieselbe bildet in reinem Zustande weisse Nädelchen, welche bei 202° schmelzen. In Wasser sind dieselben unlöslich, in Benzol, Chloroform und Aether sehr schwer, in Essigsäure leicht löslich.

Die Analyse ergab Werthe, welche die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2O_3$ bestätigen.

Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	62.61	62.24	—	pCt.
H	4.34	4.73	—	»
N	12.17	—	12.23	»

Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Derivate des α-Naphtylhydrazins von G. Schuftan[1]).

Als Ausgangsmaterial für die unten beschriebenen Versuche benützte ich das käufliche α-Naphtylhydrazinchlorhydrat. Die schwer lösliche Base wurde aus der wässerigen filtrirten Lösung durch kohlensaures Natron abgeschieden und zuerst aus Aether-Alkohol, sodann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Den Schmelzpunkt fand ich in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von E. Fischer bei 115—116°.

Die Base färbt sich an der Luft schnell blau und riecht dann stark nach Naphtalin.

Acetyl-α-Naphtylhydrazin, $C_{10}H_7.NH.NH.CO.CH_3$.

Die völlig trockene Base wurde in einem Kölbchen mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid übergossen. Sofort trat starke Erwärmung ein. Während der Reaction wurde etwas gekühlt und

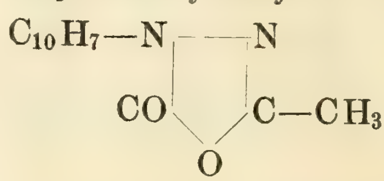
[1]) Inaug.-Diss., Erlangen 1891.

sodann so lange gekocht, bis eine klare braune Flüssigkeit entstanden war. Letztere erstarrte in Kurzem in einer Schale zu einer wenig gefärbten Krystallmasse, welch letztere zuerst mit kaltem Wasser gewaschen und dann auf Thon gestrichen wurde. Mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, resultirten schöne farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 143°. Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser schwerlöslich uud scheidet sich aus letzterem in schönen, rein weissen, glänzenden Nadeln aus.

Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig wirken mit Leichtigkeit lösend.

Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	72	71.60	—	pCt.
H	6	6.32	—	»
N	14	—	14.40	»

α-Naphtylmethyloxybiazolon,

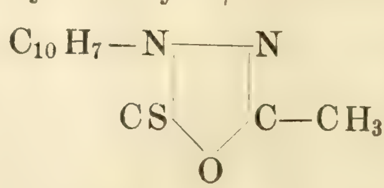


Der Ausgangskörper wurde im Schiessrohr circa zwei Stunden mit einem Ueberschuss von Phosgen in Toluol auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct bestand aus einer hellbraunen Flüssigkeit, die beim Stehen etwas Harz abschied. Von letzterem wurde abfiltrirt und sodann die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb eine bräunliche Krystallmasse zurück, aus welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 89° erhalten wurden.

Der Körper ist in heissem Alkohol leicht löslich, ebenso in Benzol und Chloroform. Von Wasser wird er nicht aufgenommen.

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	69.02	68.71	—	pCt.
H	4.42	4.49	—	»
N	12.39	—	12.70	»

α-Naphtylmethyl-ψ-thiobiazolon,



Trockener, reiner Acetylkörper wurde in der zehnfachen Menge Chloroform aufgelöst und mit einem geringen Ueberschuss Thiophosgen

ungefähr eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Trotzdem das Thiophosgen nur allmählich zugesetzt wurde, trat doch unter Salzsäureentwickelung starke Verharzung ein, während sich die Flüssigkeit grün färbte. Das Reactionsproduct wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen, der dunkelbraune harzige Rückstand in Chloroform gelöst und dann mit Ligroïn gefällt. Durch öftere Wiederholung dieser Operation gelang es, schöne hellgebe Nadeln zu erhalten, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelpunkt 86° zeigten. Die neue Verbindung zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus und ist in Alkohol, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Aether schwer, in Ligroïn und Wasser garnicht löslich.

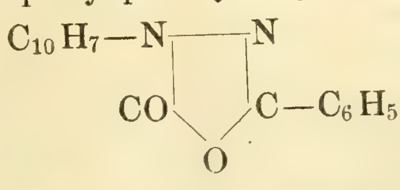
Ber. für $C_{13}H_{10}N_2SO$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	64.50	64.21	64.10 pCt.
H	4.13	4.80	4.34 »

Monobenzoyl-α-naphtylhydrazin.

$C_{10}H_7 . NH . NH . C_6H_5CO.$

Die Base wurde in der zehnfachen Menge Aether gelöst und unter Abkühlung die berechnete Quantität Benzoylchlorid zugefügt. Es entstand sofort ein gelblicher Niederschlag, welcher zur Entfernung von salzsaurem Phenylhydrazin mit heissem Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält alsdann schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 184°, welche in Wasser und Ligroïn unlöslich sind, in verdünntem Alkohol etwas schwer, in absolutem Alkohol, Aether und Benzol leicht sich lösen.

α-Naphtylphenyloxybiazolon.

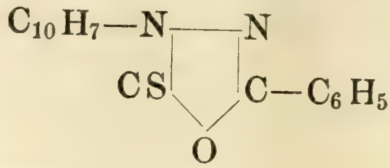


Das vorher besprochene Präparat wurde mit einem Ueberschuss von Phosgen in Toluol eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Der Inhalt des Rohres bestand aus einer klaren braunen Lösung, die geringe Mengen Harz absetzte. Von letzterem wurde abfiltrirt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb eine bräunliche Krystallmasse, welche auf Thon gebracht wurde und sodann zuerst aus Benzol, darauf unter Zusatz von etwas Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Auf diese Weise erhält man farblose, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 136°.

Durch Kochen mit Natronlauge wird der Körper nicht verändert. Er ist in Alkohol, Benzol, Aether, sowie Ligroïn und Aceton leicht, in Wasser nicht löslich.

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.00	74.88	—	pCt.
H	4.16	4.51	—	»
N	9.72	—	9.88	»

α-Naphtylphenyl-*ψ*-thiobiazolon,

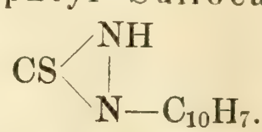


Monobenzoylnaphtylhydrazin wurde in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst und allmählich die berechnete Quantität Thiophosgen eingetragen. Es wurde nun so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Die grünlich-braune Flüssigkeit liess, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, einen stark verharzten, dunklen Rückstand. Derselbe wurde zur Reinigung zuerst auf Thon gebracht, sodann wieder in Chloroform aufgenommen und mit Ligroïn geschüttelt. Durch diese Maassregel kann man die harzigen Producte gut abscheiden und erhält ein hellgelbes Filtrat, welches beim Verdunsten eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse giebt. Krystallisirt man noch mehrere Mal aus etwas verdünntem Alkohol, so erhält man schöne farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 164°.

Alkalische Bleilösung wird beim Kochen geschwärzt. In Alkohol, Eisessig, sowie Aether und Benzol ist der neue Körper leicht löslich, weniger in verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2OS$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	71.05	70.81	—	pCt.
H	3.94	3.94	—	»
S	10.52	—	10.80	»

α-Naphtyl-Sulfocarbizin,



Schon früher haben Freund und Goldsmith[1]) darauf hingewiesen, dass die durch Einwirkung von Thiophosgen auf Acetyl- und Benzoylphenylhydrazin entstehenden Körper isomer mit den Derivaten sind, welche E. Fischer[2]) durch Acetyliren resp. Benzoyliren seines Phenylsulfocarbizins erhielt. Ich habe nun zum Vergleich die entsprechenden Abkömmlinge des *α*-Naphtylsulfocarbizins hergestellt und auch in dieser Reihe jene Isomerie bestätigt gefunden.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2466.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 212, 326.

10 g des weiter unten beschriebenen α-Naphtylsulfosemicarbazids wurden im Schiessrohr bei ca. 130° 12 Stunden mit 30 ccm 20 pCt. Salzsäure erhitzt. Der Rohrinhalt bestand aus einer braunen, geschmolzenen Masse und einigen gelben Nadeln. Es wurde filtrirt, durch Waschen mit kaltem Wasser das Chlorammonium entfernt und die übrig bleibende, grünliche Masse durch Kochen mit Wasser und Thierkohle möglichst entfärbt. Aus dem erkalteten Filtrat schieden sich durch Zusatz von starker Salzsäure sofort ziemlich weisse, büschelförmige Nadeln ab. Schmp. 230°.

Zur wässerigen Lösung dieses Chlorhydrates wurde nun kohlensaures Natron gegeben, worauf sich das Sulfocarbizin in farblosen, prächtig gruppirten Nadeln abschied. Aus Alkohol umkrystallisirt schmelzen sie bei 184—185°.

Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt; mit Chlorkalk und Schwefelsäure entsteht eine violette Färbung. Das Sulfocarbizin ist in Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich, fast unlöslich in Wasser. Da es sich leicht zersetzt, wurde es im Vacuum getrocknet.

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$CS\begin{cases} NH.NH.C_{10}H_7 \\ NH_2 \end{cases} + 2HCl = NH_4Cl + CS\begin{cases} N \\ | \\ NC_{10}H_7 \end{cases} .HCl.$$

Ber. für $C_{11}H_8N_2S$		Gefunden
C	66	66.23 pCt.
H	4	4.31 »

Acetyl-α-Naphtyl-Sulfocarbizin.

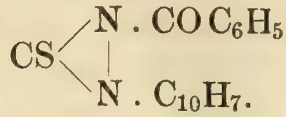
$$CS\begin{cases} N.COCH_3 \\ | \\ N.C_{10}H_7. \end{cases}$$

Die Base wurde mit der molecularen Menge Essigsäureanhydrid eine Zeit lang mässig erwärmt. Es entstand eine schwach graugefärbte, feste Masse, die aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirt, prächtige, farblose, lange Nadeln gab, deren Schmelzpunkt bei 283° liegt.

Bei längerem Kochen mit Eisessig tritt unter Grünfärbung Zersetzung ein. In Alkohol, sowie Benzol ist die Verbindung schwer löslich, in Wasser unlöslich, leicht dagegen in Eisessig. Sie ist mit dem α-Naphtyl-methyl-ψ-thiobiazolon, Schmp. 86°, isomer.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2SO$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.45	64.24	—	pCt.
H	4.13	4.33	—	»
N	11.56	—	11.68	»

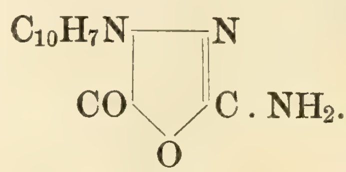
Benzoyl-α-naphtyl-sulfocarbizin,



Kocht man die Base kurze Zeit mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid, so entsteht ein weisser Krystallbrei. Letzterer wurde mehrere Mal mit Wasser ausgekocht und der Rückstand mit verdünntem Ammoniak und zuletzt mit etwas verdünnnter Salzsäure gewaschen. Auf Thon gebracht und darauf mehrere Mal unter Zusatz von Thierkohle aus Benzol krystallisirt, erhält man feine, fast farblose Krystalle. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig, in Wasser nur wenig. Der Schmelzpunkt ist 175—176°. Der Körper ist isomer mit dem α-Naphtyl-phenyl-ψ-thiobiazolon. Schmp. 164°.

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2OS$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	71.05	70.89	—	pCt.
H	3.94	4.24	—	»
N	9.21	—	9.66	»

α-Naphtyl-amido-oxybiazolon,



Das zur Darstellung dieser Verbindung erforderliche α-Naphtylsemicarbazid[1]), $NH_2 . CO . NH . NHC_{10}H_7$, wurde aus α-Naphtylhydrazinchlorhydrat und Kaliumcyanat bereitet und schmolz bei 227° (Pinner 231°). Die Verbindung wurde in einem weiten Stöpselglase mit einem grossen Ueberschusse von Phosgen in Toluol übergossen 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Beim Oeffnen machte sich lebhafte Salzsäureentwickelung bemerkbar, während die Masse selbst eine grünlich-graue Färbung angenommen hatte. Der Ueberschuss von Phosgen und Toluol wurde nun bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, der Rückstand zur Reinigung auf Thon gebracht und darauf mit absolutem Alkohol aufgenommen. In letzterem ist das neue Product bedeutend leichter löslich als das Ausgangsmaterial und konnte so von letzterem getrennt werden. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Blättchen ab, die sich an der Luft schnell bräunen, Schmp. 212°.

---

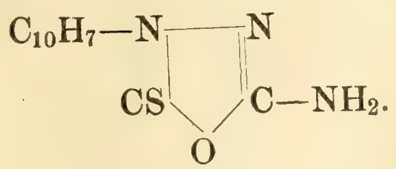
[1]) Pinner, diese Berichte XX, 2358.

Suspendirt man den Ausgangskörper in Aceton und giebt Phosgenlösung hinzu, so findet, während die Substanz in Lösung geht, eine ausserordentlich heftige Reaction statt. Zugleich scheidet sich ein gelbes Oel ab, welches ich nicht zur Krystallisation bringen konnte. Mässigt man jedoch die Einwirkung durch eine Kältemischung, so erhält man zwar ebenfalls ein gelbes Oel, dasselbe krystallisirt aber ziemlich schnell, besonders auf Zusatz von etwas Aether. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich eine Substanz vom selben Schmelzpunkt 212°.

Die neue Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aceton, weniger in verdünntem Alkohol, sehr schwer in Benzol. In Wasser ist sie unlöslich.

Ber. für $C_{12}H_9N_3O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	63.43	63.11	—	pCt.
H	3.96	4.17	—	»
N	18.50	—	18.9	»

α-Naphtylamido-ψ-thiobiazolon,



Das Semicarbazid wurde fein zerrieben in einem weiten Stöpselglase in Benzol suspendirt und Thiophosgen in molecularer Menge zugesetzt. Die Mischung wurde darauf ungefähr eine halbe Stunde, unter öfterem Umschütteln auf 80° C. erwärmt. Die Farbe der suspendirten Masse geht dabei aus gelb in blaugrün über, während sich die Reaction durch Auftreten von Salzsäuredämpfen bemerkbar macht. Zur Beendigung der Einwirkung liess ich bei mittlerer Temperatur noch 12 Stunden stehen und verdunstete darauf den Ueberschuss von Benzol. Nach dem Waschen mit kaltem Alkohol wurde der ziemlich stark verharzte Rückstand auf Thon gestrichen und sodann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten mikroskopisch kleine, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 218°. Mit Quecksilberoxyd gekocht, trat Entschwefelung ein.

Der neue Körper ist in absolutem Alkohol schwer löslich, wenig in verdünntem; unlöslich in Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff.

Ber. für $C_{12}H_9N_3SO$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	59.25	59.56	—	pCt.
H	3.70	4.10	—	»
S	13.16	—	12.70	»

α-Naphtylsulfosemicarbazid,

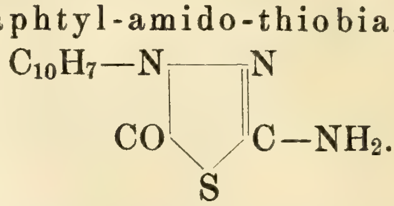
$$CS<^{NH\,.\,NH\,.\,C_{10}H_7}_{NH_2}.$$

Gleiche Mengen Rhodanammonium und α-Naphtylhydrazinchlo hydrat wurden 15 Stunden hindurch mit der zweieinhalbfache Menge absoluten Alkohols am Rückflusskühler gekocht. Nach de Erkalten wurde die Flüssigkeit abgesaugt und die übrigbleibend grauweisse Masse, um den Salmiak zu entfernen, mit kaltem Wass gewaschen. Durch Krystallisation aus heissem Alkohol erhält ma schöne, sechseckige, farblose Täfelchen, die unter Zersetzung bei 20 schmelzen.

Die Verbindung ist in absolutem Alkohol schwer löslich, weni in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Aether, Chlorofor und Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_{11}N_3S$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	60.82	60.36	—	pCt.
H	5.07	5.44	—	»
N	19.35	—	19.5	»

α-Naphtyl-amido-thiobiazolon.



Der eben beschriebene Körper wurde in reinem Zustande un fein gepulvert in einem weiten Stöpselglase mit einem Ueberschus von Phosgen in Toluol übergossen. Sofort begann die Reaction unte geringer Erwärmung und Entwickelung von Salzsäure. Zur Vollendun derselben wurde unter öfterem Umschütteln 48 Stunden stehen ge lassen und dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der gelb liche Rückstand wurde auf Thon gebracht und sodann, da er in de gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich war, nach einander zu Reinigung mit verschiedenen derselben ausgekocht. Es hinterblie ein rein weisses amorphes Product, welches auf keine Weise in Kry stallform zu bringen war. Der Schmelzpunkt liegt bei 250°.

	Ber. für $C_{12}H_9N_3\,.\,SO$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	59.25	58.77	—	pCt.
H	3.70	3.66	—	»
S	13.16	—	13.24	»

α-Naphtylphenylsulfosemicarbazid,

$$CS<^{NH\,.\,NH\,.\,C_{10}H_7}_{NH\,.\,C_6H_5}.$$

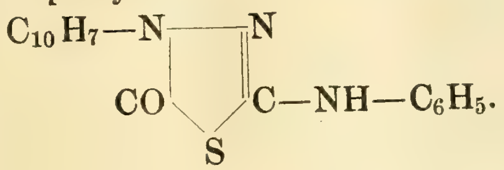
Kocht man moleculare Mengen von α-Naphtylhydrazin und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung eine viertel Stunde am Rückfluss-

kühler, so scheiden sich beim Erkalten röthliche Krystalle aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol in Form von blendend weissen, verfilzten Nadeln erhalten wurden. Schmelzpunkt 135°.

Die Verbindung ist in Alkohol, Chloroform, Aceton und Aether leicht löslich, in verdünntem Alkohol etwas schwerer und scheidet sich aus letzterem in farblosen Nadeln aus. In Wasser und Ligroïn ist sie unlöslich.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3S$	Gefunden
N	14.34	14.49 pCt.

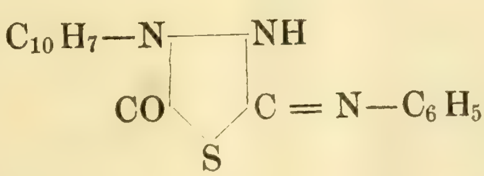
α-Naphtylanilidothiobiazolon,



Uebergiesst man fein gepulvertes *α*-Naphtylphenylsulfosemicarbazid mit einem Ueberschuss von Phosgen in Toluol, so bemerkt man sofort eine lebhafte Reaction, die sich durch schwache Erwärmung und reichliche Entwicklung von Salzsäure bemerkbar macht. Stellt man zur Beendigung derselben noch einige Stunden bei Seite und lässt verdunsten, so erhält man einen gelblichen, krümlichen Rückstand. Letzterer wurde zuvörderst auf Thon gestrichen und sodann, da er zum Unterschied vom Ausgangsmaterial in Aether nicht löslich ist, einige Mal damit extrahirt. Durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Alkohol erzielt man schöne, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 219°.

Der neue Körper löst sich schwer in Alkohol und Benzol, in Aether und Wasser ist er unlöslich, sehr leicht dagegen wird er von Aceton aufgenommen.

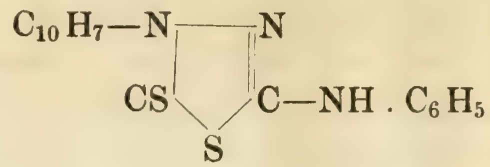
Verläuft die Reaction in gewöhnlichem Sinne, so ist dem Körper die obige Constitution zuzuschreiben, jedoch erscheint es auch nicht ausgeschlossen, dass die Anilidgruppe den zur Bildung des »Sulfhydryls« nöthigen Wasserstoff hergiebt. Alsdann käme ihm die Formel:



zu.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3OS$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	67.71	67.34	—	pCt.
H	4.07	4.32	—	»
N	13.17	—	13.76	»

α-Naphtylanilidodithiobiazolon,



Der Senfölkörper wurde in der zehnfachen Menge Benzols gelöst und unter Kühlung allmählich die moleculare Quantität Thiophosgen zugesetzt. Es schieden sich gelbe Krystalle ab. Zur Vollendung der Reaction wurde noch eine Zeit lang im Dampfbade erwärmt, das überschüssige Benzol abgesaugt und das Product auf Thon gestrichen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle erhält man fast farblose, kleine Krystalle, welche unter Zersetzung bei 255° schmelzen.

Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in Chloroform, Eisessig Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol, garnicht in Wasser, Ligroïn und Benzol.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3S_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.47	64.07	—	pCt.
H	3.88	4.24	—	»
S	19.10	—	18.6	»

Oxalyl-α-Naphtylhydrazinsäureäthyläther,

$$\begin{matrix} CO-NH-NH-C_{10}H_7 \\ CO-O\,.\,C_2H_5. \end{matrix}$$

α-Naphtylhydrazin und Oxaläther wurden in alkoholischer Lösung in molecularen Mengen zwei Stunden hindurch zum Sieden erhitzt und die rothbraune Lösung auf dem Wasserbade verdunstet. Das zurückbleibende, rothbraune Oel schied auf Zusatz von Aether hellbraune Krystalle nebst geringen Mengen Harzes ab. Diese wurden schnell abgesaugt, auf Thon gebracht und mehrere Mal aus Benzol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielt ich schöne, farblose Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 163° liegt.

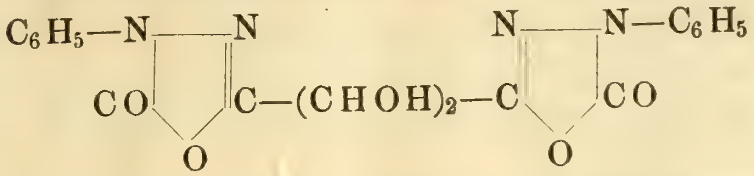
Die neue Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, nicht aber in Wasser und Aether.

	Berrchnet für $C_{14}H_{14}N_2O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	65.11	64.92	—	pCt.
H	5.42	5.75	—	»
N	10.85	—	11.2	»

Phosgen wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; beim Digeriren im Einschlussrohr resultirte ein zähes, gelbes Harz, aus welchem ich keine Krystalle erlangen konnte.

Im Anschluss an diese Versuche habe ich noch Phosgen auf die Phenylhydrazide der Wein- und Aepfelsäure reagiren lassen.

Einwirkung von Phosgen auf Weinsäurediphenylhydrazid,

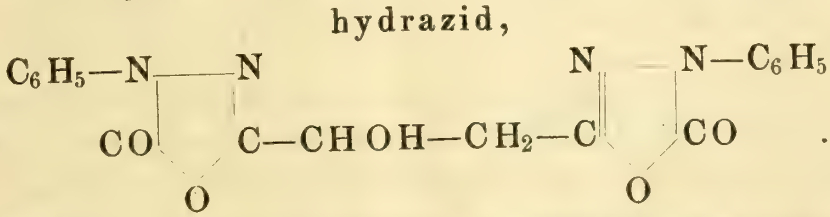


Der Ausgangskörper vom Schmelzpunkt 226° wurde nach den Angaben Bülow's[1]) dargestellt und zwei Stunden lang im Schiessrohr auf 130° mit einem Ueberschuss von Phosgen erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter starkem Druck. Der Inhalt bestand aus einer graubraunen Masse, nebst einer braunen, klaren Lösung. Letztere gab verdunstet ein braunes Oel, welches nicht erstarrte. Der feste Rückstand war zum Unterschied vom Ausgangsmaterial in Alkohol leicht löslich und konnte so durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Es wurden mikroskopisch kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 182° erhalten.

Die neue Verbindung ist unlöslich in Benzol, Wasser und verdünntem Alkohol, wenig in Ligroïn, leicht dagegen in absolutem Alkohol.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4O_6$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	56.54	56.41	—	pCt.
H	3.66	4.04	—	»
N	14.66	—	15.05	»

Einwirkung von Phosgen auf Aepfelsäurediphenylhydrazid,



Die Bildung des neuen Körpers verläuft analog der eben beschriebenen. Der Schmelzpunkt liegt bei 199°.

Er ist in Alkohol erst nach längerem Kochen löslich und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in mikroskopisch kleinen Krystallen aus. In Eisessig ist er leicht löslich, wenig in Benzol und verdünntem Alkohol. Von Wasser wird er nicht aufgenommen.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	59.00	58.70	—	pCt.
H	3.82	4.14	—	»
N	15.30	—	15.6	»

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Derivat des *p*-Tolylhydrazins von J. Thilo[1]).

Als Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Versuche diente da käufliche *p*-Tolylhydrazinchlorhydrat, welches durch einmalige Kry stallisation aus heissem Wasser gereinigt wurde. Die aus dem Sal abgeschiedene Base war alsdann für die Weiterverarbeitung rei genug.

p-tolylsulfocarbazinsaures *p*-Tolylhydrazin,

$$CS<{NH-NHC_7H_7 \atop SH\,.\,(C_7H_7NH-NH_2)}.$$

Fügt man zu einer ätherischen Lösung der Base Schwefel kohlenstoff hinzu, so scheidet sich sofort *p*-tolylsulfocarbazinsaures *p*-Tolylhydrazin ab.

Da der Körper bei dem Versuch, ihn umzukrystallisiren sich völlig zersetzt, so wurde er nur mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die auf diesem Wege gewonnene Verbindung war vollkommen weiss, sie zeigte den Schmelzpunkt 109° und liess sich längere Zeit aufbewahren, ohne Zersetzung zu erleiden.

	Berechnet für $C_{15}H_{20}N_4S_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	56.25	56.16	—	pCt.
H	6.25	6.65	—	»
S	20.00	—	19.55	»

p-Ditolylsulfocarbazid, $CS<{NH-NHC_7H_7 \atop NH-NHC_7H_7}.$

Das *p*-tolylsulfocarbazinsaure *p*-Tolylhydrazin wurde getrocknet und in Portionen von etwa 6—10 g auf einer flachen Porcellanschaale ausgebreitet, diese auf ein Paraffinbad gesetzt und erhitzt, wobei fortwährend mit einem Glasstabe umgerührt wurde. Bei etwa 110° schmolz der Körper und es entwich in reichlichen Mengen Schwefelwasserstoff. Sobald sich neben dem Schwefelwasserstoffgeruch Ammoniakentwickelung bemerkbar machte, wurde das Reactionsproduct mit Alkohol übergossen und erkalten gelassen. Es schieden sich reichliche Mengen eines weissen Körpers aus, welcher in Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig, in heissem ziemlich leicht löslich ist, und zwar unter theilweiser Oxydation zu dem weiter unten zu beschreibenden Farbstoff. Am besten lässt er sich aus Benzol umkrystallisiren, woraus er in schönen weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 121° ausfällt.

---

[1]) Zur Kenntniss der Biazolone, Inaug.-Diss., Berlin 1891.

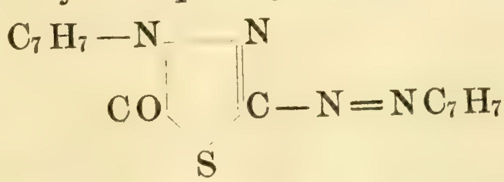
Ber. für $C_{15}H_{18}N_4S$		Gefunden I.	II.	III.	VI.	
C	62.94	62.52	—	—	—	pCt.
H	6.29	6.68	—	—	—	»
N	19.58	—	20.22	19.68	—	»
S	11.19	—	—	—	11.04	»

p-Ditolylsulfocarbazon, $CS<^{N=NC_7H_7}_{NH-NHC_7H_7}$.

Schon beim Kochen der alkoholischen Lösung des *p*-Ditolylsulfocarbazids, vollständig aber beim Erhitzen derselben mit alkoholischem Kalihydrat geht das Carbazid in das *p*-Ditolylsulfocarbazon über. Aus der alkalischen Lösung wird der Farbstoff beim Ansäuern in blauschwarzen Flocken ausgefällt. Die Substanz löst sich mit prachtvoll rother und grüner Fluorescenz schon in der Kälte leicht in Alkohol, ferner in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform. Zur Reinigung wurde der Farbstoff in verdünnter Natronlauge aufgenommen, und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wieder gefällt. Der Körper wird auf diese Weise in Form dunkelblauer amorpher Flocken gewonnen, welche im Exsiccator getrocknet bei 105° schmelzen, jedoch schon vorher Zersetzung erleiden.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_4S$			Gefunden I..	II.	
C	180	63.38	62.62	—	pCt.
H	16	5.63	6.00	—	»
N	56	19.72	—	19.53	»

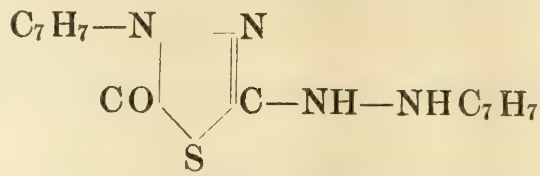
p-Tolylazo-*p*-tolylthiobiazolon,



5—6 g des Farbstoffs werden in Benzol gelöst, dazu Phosgenlösung tropfenweise möglichst genau bis zum Verschwinden der Grünfärbung gesetzt und tüchtig umgeschüttelt. Darauf wird das Reactionsproduct in eine Schaale gegossen, und diese auf ein warmes Wasserbad gesetzt. Wenn der grösste Theil des Lösungsmittels verdampft ist, lässt man erkalten und bringt den entstandenen dicken Krystallbrei auf eine poröse Thonplatte. Der Körper wird aus Alkohol umkrystallisirt und hat den Schmelzpunkt 174°. Er krystallisirt in schönen gelben verfilzten Nadeln und ist ziemlich leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, auch löst er sich in Aceton, Benzol und Eisessig.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4OS$		Gefunden I.	II.	
C	61.94	61.73	—	pCt.
H	4.52	4.87	—	»
N	18.06	—	18.32	»

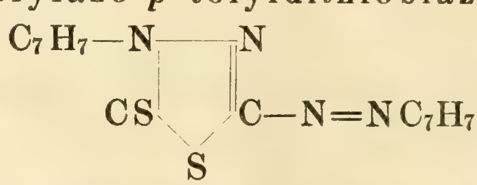
p-Tolylhydrazo-*p*-tolylthiobiazolon,



Zu einer Suspension des Azokörpers in Alkohol wurde alkoholisches Ammoniak gegeben und Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung eingeleitet; nach etwa 10 Minuten ist die Reaction beendet. Aus der Lösung scheidet sich beim Stehenlassen der Körper in schönen weissen Blättchen aus, welche durch Auswaschen mit Wasser vom Schwefelammonium befreit werden. Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich, ebenso in Benzol, unlöslich in Wasser. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte den Schmelzpunkt 168°. Beim Umkrystallisiren tritt stets eine partielle Oxydation ein, die sich durch schwache Gelbfärbung kundgiebt. Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid wird der Hydrazokörper vollkommen in die Azoverbindung zurückverwandelt.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_4SO$		Gefunden
C	61.54	61.96 pCt.
H	5.12	4.74 »

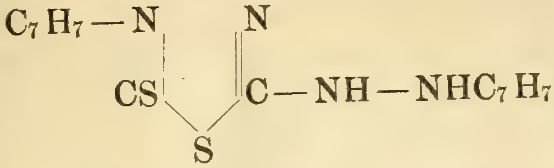
p-Tolylazo-*p*-tolyldithiobiazolon,



Eine Lösung des *p*-Ditolylsulfocarbazons in Benzol wurde unter tüchtigem Schütteln tropfenweise mit Thiophosgen versetzt, bis die grüne Farbe in rothbraun überging. Aus der stark concentrirten Lösung schieden sich beim Erkalten prachtvolle, rothe Krystalle aus, die sich unter dem Mikroskop als verfilzte Nadeln darstellten und, aus Benzol umkrystallisirt, bei 237—238° schmolzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kaltem Aceton und Benzol.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4S_2$		Gefunden I.	II.	
C	58.9	58.61	—	pCt.
H	4.29	4.64	—	»
S	19.63	—	19.27	»

p-Tolylhydrazo-*p*-tolyldithiobiazolon,



Kocht man eine alkoholische Lösung des soeben beschriebenen Azokörpers mit wässerigem Schwefelammon bis zur Entfärbung, so fällt auf Wasserzusatz die Hydrazoverbindung in weissen Blättchen, Schmelzpunkt 155°, aus.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_4S_2$		Gefunden
C	58.54	58.28 pCt.
H	4.88	4.87 »

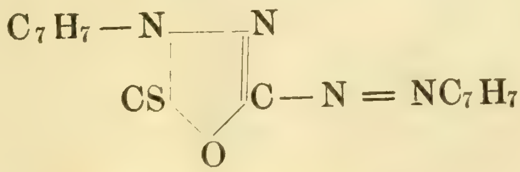
p-Ditolylcarbazid, $CO<\begin{matrix}NH-NHC_7H_7\\NH-NHC_7H_7\end{matrix}$

Der Körper wurde durch fünfstündiges Kochen eines ganz trockenen Gemenges von 2 Mol. *p*-Tolylhydrazin und 1 Mol. Urethan gewonnen. Das Reactionsproduct erstarrte beim Reiben zu einem Brei, welcher durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Man gewinnt so rhombische Tafeln, Schmelzpunkt 201°.

Der Körper ist in Wasser nicht löslich, schwer in Aether und Benzol, ziemlich leicht in heissem Alkohol.

Ber. für $C_{15}H_{18}N_4O$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	66.67	66.49	—	pCt.
H	6.67	6.94	—	»
N	20.74	—	20.87	»

p-Tolylazo-*p*-tolyl-ψ-thiobiazolon,



Zu einer kochenden Lösung von *p*-Ditolylcarbazid in Benzol wurde portionsweise die berechnete Menge Thiophosgen hinzugegeben und etwa eine Stunde lang erhitzt. Aus dem stark eingedampften Filtrat schieden sich auf Zusatz von Alkohol gelbe Nadeln aus, die, durch Krystallisation aus Benzol gereinigt, bei 215° schmolzen.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4SO$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.94	62.46	—	pCt.
H	4.52	4.77	—	»
N	18.07	—	18.16	»

Der Körper ist sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in heissen Benzol. Die goldgelbe Farbe der Verbindung lässt darauf schliessen dass der Azokörper und nicht das zu erwartende Hydrazobiazolol sich gebildet hat, worüber die Analyse keinen sicheren Aufschluss geben kann. Ein Versuch zur Reduction konnte wegen Mangels an Material nicht unternommen werden.

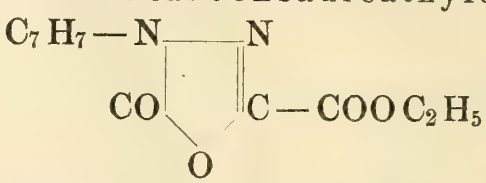
Oxalyl-*p*-tolylhydrazinsäureäthylester.

$$\begin{array}{l} CONH-NHC_7H_7 \\ | \\ COOC_2H_5. \end{array}$$

Moleculare Mengen von trockenem und reinem *p*-Tolylhydrazin und Oxaläther wurden in alkoholischer Lösung bis zum lebhaften Aufsieden mit einander gekocht. Aus der erkalteten Lösung schieden sich schöne blätterförmige Krystalle ab, die aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt wurden. Nebenbei entsteht auch eine Menge des in Alkohol schwer löslichen Oxalyl-*p*-tolylhydrazins. Der Hydrazinsäureester ist in heissem Wasser löslich und schmilzt bei 133°. [1])

Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_3$		Gefunden
N	12.61	12.73 pCt.

p-Tolylbiazoloncarbonsäureäthylester.



Einige Gramm des Esters wurden mit einer molecularen Menge einer Benzollösung von Carbonylchlorid eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Die entstandene Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit etwas Aether versetzt, worauf die Masse sofort krystallisirte. Aus alkoholischer Lösung scheidet sich der Körper in rein weissen säulenförmigen Krystallen aus. Er ist in heissem Alkohol ungemein leicht, in kaltem fast gar nicht löslich, der Schmelzpunkt liegt bei 83°.

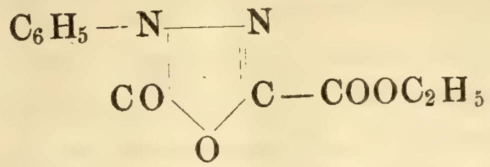
Berechnet		Gefunden		
für $C_{12}H_{12}N_2O_4 = 248$		I.	II.	
C	58.06	57.82	—	pCt.
H	4.84	4.86	—	»
N	11.29	—	11.77	»

Durch Verseifen des Esters mit alkoholischer Kalilauge wurde ein Kaliumsalz erhalten, aus welchem Salzsäure ein Oel von saurer Natur abschied.

---

[1]) Vergl. R. Raab, Beitrag zur Kenntniss des *p*-Tolylhydrazins, Inaug. Dissert., Rostock.

Phenylbiazoloncarbonsäureäthylester.



Diese Verbindung entsteht bei der Behandlung des von Bülow erhaltenen Oxalylphenylhydrazinsäureesters, $\begin{matrix}CO-NH.NHC_6H_5\\ |\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$, mit Phosgen. Aus absolutem Alkohol krystallisirt der neue Körper in Säulen, welche bei 87° schmelzen.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_4$		Gefunden I.	II.	
C	56.41	56.12	—	pCt.
H	4.27	4.36	—	»
N	11.96	—	11.97	»

Auch aus diesem Biazolon versuchte ich die zugehörige Säure darzustellen, erhielt aber wiederum ein Oel, welches nicht zum Erstarren zu bringen war.

Ferner habe ich noch die Einwirkung von Phosgen auf einige Harnstoff-Derivate des β-Naphtylhydrazins studirt; wenn auch diese Versuche zu keinem Ergebniss führten, so möchte ich doch hier einer dabei gewonnenen, neuen Verbindung Erwähnung thun.

β-Dinaphtylsulfocarbazid, $CS<\begin{matrix}NH-NHC_{10}H_7\\ NH-NHC_{10}H_7\end{matrix}$

Der Körper wurde in derselben Weise wie die weiter oben von mir beschriebene Tolylverbindung durch Verschmelzen des von Hauff[1]) hergestellten naphtylsulfocarbazinsauren Naphtylhydrazins gewonnen.

Aus Benzol erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 137—140°, welche in Alkohol, Aether und Aceton, nicht aber in Wasser löslich sind.

Alkoholische Kalilauge verwandelt das Carbazid in das um zwei Wasserstoffatome ärmere Carbazon.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_4S$		Gefunden I.	II.	
C	70.39	70.07	—	pCt.
H	5.03	5.39	—	»
N	15.64	—	15.73	»

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 253, 29.

Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf einige Derivate des *o*-Tolylhydrazins von Hans Wolf.

Bei der Darstellung der drei folgenden Körper sind im wesentlichen die Anweisungen befolgt worden, welche Fischer[1]) für die Gewinnung der entsprechenden Phenylverbindungen gegeben hat.

o-Tolylthiocarbazinsaures *o*-Tolylhydrazin, $CS_2(C_7H_7N_2H_3)_2$.

Aus einer concentrirten wässerigen Auflösung des *o*-Tolylhydrazinchlorhydrats wurde mittelst festen Aetznatrons die freie Base abgeschieden und diese durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn gereinigt. Sie schied sich aus demselben beim Erkalten in schönen glänzenden Blättchen ab, welche bei 53° schmolzen und sich bei längerem Stehen an der Luft durch Oxydation bräunten. Die so erhaltene Krystallmasse wurde sofort in Aether gelöst und die Lösung unter fortwährendem Umrühren langsam mit der theoretisch berechneten Menge Schwefelkohlenstoff versetzt, wobei starke Erwärmung eintrat. Nach kurzer Zeit schied sich ein Brei weisser Krystalle aus welche sich nach dem Absaugen und Auswaschen mit Aether als aus stark glänzenden prismatischen Tafeln bestehend erwiesen. Dieselben zersetzten sich bei 82° unter Gasentwickelung, und hinterliessen einen Rückstand, der bei 102—103° schmolz und sich dann grün färbte. Die Substanz ist unlöslich in Aether und zersetzt sich in allen Lösungsmitteln beim Erwärmen.

Da wegen dieser Eigenschaft eine Reinigung des Productes durch Krystallisation nicht zu erzielen ist, so ist es für die Zwecke der Darstellung eines analysirbaren Materials erforderlich, absolut reine Base und reinen Schwefelkohlenstoff zu verwenden.

Ber. für $C_{15}H_{20}N_4S_2$		Gefunden
C	56.25	56.21 pCt.
H	6.25	6.90 »

Die von Fischer[2]) an dem entsprechenden Phenylkörper beobachtete Unbeständigkeit zeigt diese Verbindung in geringerem Maasse, wie aus den beiden folgenden Analysen ersichtlich ist. Dieselben wurden mit Substanzmengen ausgeführt, welche drei Wochen im Exsiccator über Chlorcalcium aufbewahrt worden waren.

Ber. für $C_{15}H_{20}N_4S_2$		Gefunden
C	56.25	56.10 pCt.
H	6.25	6.41 »
N	17.50	17.92 »

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 109.

[2]) Loc. cit.

Di-*o*-tolylthiocarbazid, $CS<\begin{matrix}NH-NH-C_7H_7\\NH-NH-C_7H_7\end{matrix}$.

Aus der eben beschriebenen Verbindung wurde sofort das Sulfocarbazid dargestellt.

Das vollkommen trockene Material wurde in einer Porzellanschale auf dem Paraffinbade erhitzt, indem es unter fortwährendem Umrühren möglichst gleichmässig an den Wänden vertheilt wurde.

Als die Temperatur des Bades auf etwa 90° gestiegen war, begann Schwefelwasserstoffentwicklung. Die Temperatur des Paraffinbades wurde auf dieser Höhe gehalten, bis etwa nach einer viertel Stunde die Gasentwicklung ihr Ende erreicht hatte und der Inhalt der Schale geschmolzen war. Die grünlich gefärbte Masse wurde noch heiss mit verdünntem Alkohol übergossen, durch welchen sie sofort in Lösung ging. Beim Erkalten schied die Flüssigkeit eine voluminöse Krystallmenge aus, welche durch Umkrystallisiren aus wenig verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Auf diesem Wege wurden weisse, verfilzte, seidenglänzende Nädelchen erhalten, welche sich bei ungefähr 120° grün färbten und bei 129—130° unter Zersetzung schmolzen.

Sie sind löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol, kommen aber beim Erkalten aus letzterem nicht heraus. Sie lösen sich ferner in Eisessig und in Alkalien aber nicht in Wasser. Die warme alkoholische Lösung des Körpers ist durch geringe Zersetzung stets schwach grünlich gefärbt. Dieselbe Veränderung erleidet das Product bei längerem Stehen an der Luft.

Ber. für $C_{15}H_{18}N_4S$		Gefunden
C	62.93	63.04 pCt.
H	6.29	6.49 »

Das Ditolylthiocarbazid gleicht in seinem Verhalten vollständig der von Fischer[1]) beschriebenen Phenylverbindung.

Wird die Substanz mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, so löst sie sich mit intensiv rother Farbe auf, und auf Zusatz von Säuren wird ein blauschwarzer voluminöser Niederschlag gefällt, das um zwei Wasserstoffatome ärmere

Di-*o*-tolylthiocarbazon, $CS<\begin{matrix}N=N-C_7H_7\\NH-NH-C_7H_7\end{matrix}$.

50 g Sulfocarbazid wurden in alkoholischer Kalilauge gelöst und unter Rückfluss etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die klare, intensiv dunkelrothe Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und unter Umrühren mit Schwefelsäure bis zur Neutralisation versetzt. Sofort schied sich

[1]) Ann. Chem. Soc. **190**, 109ff.

eine dicke breiige Masse aus, welche durch Absaugen von der g bildeten Kaliumsulfatlösung getrennt und mit mässig warmem Wass gewaschen wurde.

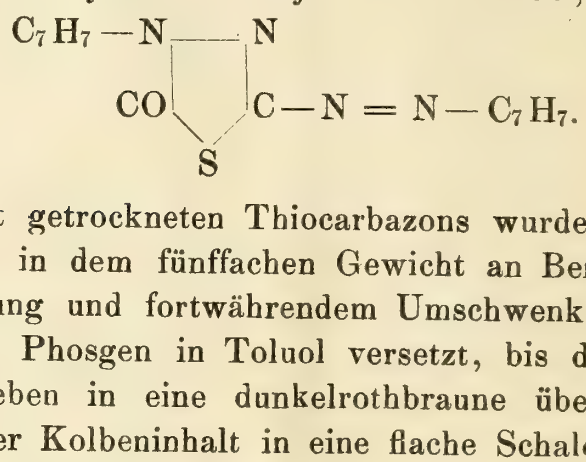
Das Aufnehmen in Kalilauge und Ausfällen mit Schwefelsäu wurde wiederholt und schliesslich das ganz trockene Product in weni heissem Chloroform gelöst. Aus der concentrirten Flüssigkeit schiede sich beim Zusatz von Methylalkohol blauschwarze, stark metallisc glänzende Nädelchen aus, welche nach dem Abfiltriren durch Aus waschen mit kaltem Holzgeist von der Mutterlauge befreit wurder Nach dreimaliger Wiederholung der Operation des Lösens und Aus fällens erwies sich das Product als ganz rein und schmolz dann unte starkem Aufblähen bei 168°.

Das Präparat ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aether Schwefelkohlenstoff und mit blaugrüner Farbe in concentrirter Schwefel säure, schwer löslich dagegen in Alkohol und Holzgeist.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_4S$		Gefunden
C	63.38	63.34 pCt.
H	5.63	5.87 »

Gegen Phosgen erweist sich der neue Körper als äusserst reactionsfähig und bildet mit demselben das

o-Tolylazo-*o*-tolylthiobiazolon,



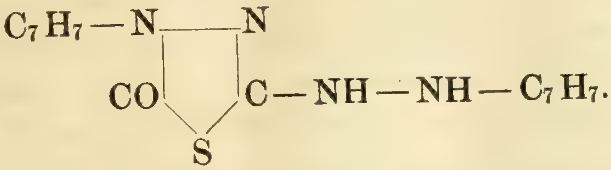
20 g des gut getrockneten Thiocarbazons wurden in einem geräumigen Kolben in dem fünffachen Gewicht an Benzol gelöst und dann unter Kühlung und fortwährendem Umschwenken langsam mit einer Lösung von Phosgen in Toluol versetzt, bis die grüne Farbe der Flüssigkeit eben in eine dunkelrothbraune übergegangen war. Alsdann wurde der Kolbeninhalt in eine flache Schale gegossen, und auf dem Wssserbade bis fast zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine zähe, harzige, dunkelbraune Masse, welche nach dem Befeuchten mit absolutem Alkohol und beim Reiben mit einem Glasstabe sofort krystallinisch erstarrte. Zur Entfernung des beigemengten Harzes wurde das Product auf Thon gestrichen und dann mehrmals aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt, bildet die Verbindung lange, glänzende, rothbraun gefärbte Nadeln, welche bei 144° schmolzen und sich als chlorfrei erwiesen.

Sie ist leicht löslich in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Aceton, weniger leicht in kaltem verdünntem Alkohol; in Wasser ist sie unlöslich. Die Ausbeute betrug etwa 20 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4SO$		Gefunden
C	61.93	62.03 pCt.
H	4.51	4.81 »

Bei der Behandlung mit Schwefelammonium geht der Körper in die entsprechende Hydrazoverbindung über, welche durch directe Einwirkung von Phosgen auf Ditolylsulfocarbazid nicht erhalten werden konnte.

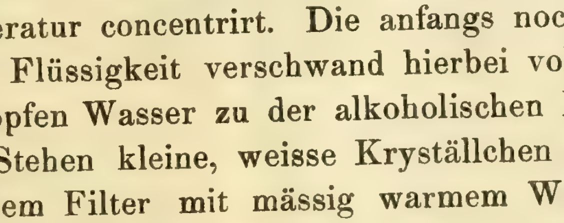
o-Tolylhydrazotolylthiobiazolon,



Der rothbraune Azokörper (Schmelzpunkt 144°) wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Ammoniakgas in wasserfreiem Alkohol versetzt. Darauf wurde unter Kühlung trockenes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Hierbei nahm die anfangs dunkelrothbraune Flüssigkeit nach und nach eine hellere Färbung an, bis sie nach etwa ½ stündigem Einleiten fast farblos geworden war. Zugleich hatten sich an den Wänden des Gefässes Krystalle von Ammoniumhydrosulfid ausgeschieden. Von diesen wurde abfiltrirt, und das Filtrat durch Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade bei gelinder Temperatur concentrirt. Die anfangs noch schwach gelbliche Färbung der Flüssigkeit verschwand hierbei vollständig. Nach Zusatz einiger Tropfen Wasser zu der alkoholischen Lösung schieden sich bei ruhigem Stehen kleine, weisse Kryställchen aus, welche abfiltrirt und auf dem Filter mit mässig warmem Wasser gewaschen wurden. Sie liessen sich aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiren und zeigten dann den Schmelzpunkt 159°—160°. Unter dem Mikroskop erwiesen sie sich als Aggregate von farblosen Prismen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, dagegen schwer in Aether und Ligroïn.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_4SO$		Gefunden	
C	61.53	61.08	61.12 pCt.
H	5.12	—	5.44 »

o-Tolylazotolyldithiobiazolon,



Weit energischer als Phosgen wirkt Chlorkohlensulfid auf das Ditolylthiocarbazon ein. Es ist deshalb geboten, in hinreichender Verdünnung und unter Kühlung der Flüssigkeit zu arbeiten.

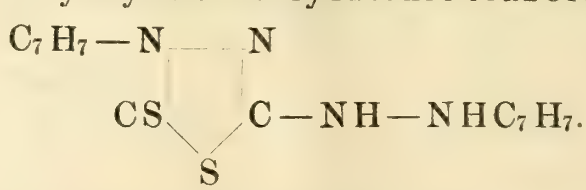
Eine Lösung von etwa 20 g des scharf getrockneten Carbazo
in etwa 300 cbc Benzol wurde durch Eiswasser abgekühlt und da
vorsichtig und unter häufigem Umschwenken solange mit einer Mischu
von Thiophosgen und Benzol (1 : 5) versetzt, bis die blaugrüne Far
der Flüssigkeit grade in Roth übergegangen war. Es liess sich s
gleichsam durch Titration, sehr genau der Punkt treffen, wann dies
Farbenwechsel eintrat. Nach Beendigung der Reaction, bei der kei
Salzsäureentwicklung bemerkbar war, wurde die Flüssigkeit in e
flaches Gefäss gebracht, und das Benzol unter Anwendung ein
starken Luftstromes auf dem Wasserbade schnell verdampft. E
hinterblieb eine zähe, dunkelbraun gefärbte Masse, welche beim Reibe
mit einem Glasstabe fest wurde. Nach dem Anrühren mit absolute
Alkohol wurde dieselbe auf Thon gestrichen und dann, obwohl si
nur wenig mit harzigen Producten verunreinigt war, in alkoholische
Lösung mit Blutkohle aufgekocht. Das Filtrat von der Kohle, ein
rothbraun gefärbte Flüssigkeit, schied beim Erkalten schöne Krystall
aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünnte
Alkohol gereinigt wurden.

Die neue Verbindung bildet gelbrothe, seidenglänzende Nadel
vom Schmelzpunkt 155°, und ist löslich in Alkohol, Benzol, Aethe
und Eisessig. Chlor war in derselben nicht nachweisbar. In den
wässerigen Auszuge der Natriumschmelze gab Nitroprussidnatriu
eine deutliche Reaction auf Schwefel. Die Ausbeute betrug etwa 1
bis 20 pCt.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4S_2$		Gefunden
C	58.89	59.05 pCt.
H	4.29	4.36 »

Auch diese Substanz nimmt bei der Behandlung mit schwach reducirenden Agentien zwei Wasserstoffatome auf und bildet das

o-Tolylhydrazotolyldithiobiazolon,



Die Verbindung bildet mikroskopisch kleine, prismatische Tafeln, welche bei 180—184° schmelzen, sich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig lösen, aber sich schon beim Kochen mit verdünntem Alkohol durch theilweise Oxydation gelb färben. Erwärmen mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung führt den Körper leicht und vollständig in die gelbrothe Azoverbindung über. (Schmelzpunkt 156°.)

Ber. für $C_{16}H_{16}N_4S_2$		Gefunden
N	17.07	16.93 pCt.

65. C. U. Eckart: Chemische Untersuchung des deutschen und türkischen Rosenöls.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. December.)

Im Jahrgang XXIII dieser Berichte, S. 3554 theilte Professor Poleck die bis zu dieser Zeit erhaltenen Resultate meiner Arbeit über eutsches Rosenöl mit, die auf seine Veranlassung von mir begonnen nd nach ihrer Beendigung am 8. Juni d. J. als Inaugural-Dissertation n Breslau vertheidigt wurde. Sie ist inzwischen mit allen analyischen Daten im Archiv der Pharmacie Bd. 229, S. 355 abgedruckt vorden und lasse ich daher hier nur ihren wesentlichen Inhalt folgen.

Zur Untersuchung diente Rosenöl, welches in der bewährten Farik von Schimmel & Co. in Leipzig aus deutschen Rosen darestellt worden war, und von Stearopten befreites türkisches Rosenöl Kazanlik, das unter Garantie der Reinheit von derselben Fabrik beogen worden war.

Durch fractionirte Destillation wurden drei Bestandtheile isolirt: in zwischen 79—100° übergehender Vorlauf, ein flüssiger Bestandheil, das Elaeopten, der hauptsächlich von 110—120° C. bei 12 mm Druck überdestillirt, und endlich ein sehr hoch siedender Antheil, ein Stearopten. Terpene konnten nicht nachgewiesen werden.

Das erste Destillat ging nach dem Entwässern und mehrmaliger Rectification vollständig bei 79° C. über und wurde durch die Bildung von Jodoform und von Essigsäure bei der Oxydation als Aethylalkohol identificirt.

Der zweite Antheil, das Elaeopten, ist der Hauptbestandtheil des Oeles und Träger seines Geruchs. In dem deutschen Oel sind 66—74 pCt., in dem türkischen 80—88 pCt. enthalten. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und kann auf diese Weise von dem in Alkohol schwerlöslichen geruchlosen Stearopten leicht und vollständig getrennt werden.

Das auf diesem Wege erhaltene Elaeopten aus deutschem Rosenöl war durch Chlorophyll etwas grün gefärbt, besass bei 11.5° ein spec. Gewicht 0.891 und zeigte im Wild'schen Polaristrobometer eine Drehung nach links, —2.7 bei 100 mm Säulenlänge.

Das türkische Elaeopten war von gelber Farbe und hatte ein spec. Gewicht von 0.8804—0.8813 bei 15° und polarisirte ebenfalls links.

Bei Anwendung von geringen Mengen, 10—20 g, gingen das deutsche und das türkische Elaeopten bei 12 mm Druck vollständig über. Die Destillate beider Oele waren farblos und hatten den

charakteristischen Geruch des Rosenöls, das deutsche aber duftete w milder und feiner als das türkische, beide besassen jedoch die gleic Zusammensetzung:

	Elaeopten des deutschen I.	II.	türkischen III.	IV.	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$
C	77.22	77.24	77.84	77.87	77.92 pCt.
H	11.33	11.66	11.70	11.72	11.69 »

Nach diesen Analysen ist das Elaeopten beider Oele ein und de selbe Körper, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_{18}$ ihren Ausdruck findet und der nachstehende physikalische Eige schaften besitzt.

specifisches Gewicht	Brechungs-Exponent	Molecular-Refraction	Dispersion	Drehungs-vermögen	Siede-punkt
Deutsches Elaeopten					
0.8837 bei 15°	1.4775	49.28	12.5	−2.8 links	216°
Türkisches Elaeopten					
0.8789 bei 18°	1.4710	48.97	12.0	−2.7	216°

Die Brechungsexponenten von 1.4775 und 1.4710 führen nac den Brühl'schen Werthen und der Constante $\frac{(n^2-1)P}{(n^2+2)d}$ zu einer Mole cularrefraction von 49.28 und 48.97. Eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$ mi zwei doppelten Kohlenstoffbindungen verlangt 48.66, was mit de gefundenen Werthen genügend übereinstimmt und durch das Additions vermögen von Brom für die zwei vorhandenen Aethylenbindunge bestätigt wird.

Ich schlage für diesen Körper $C_{10}H_{18}O$ mit zwei Aethylen bindungen den Namen Rhodinol, von ῥόδινος von der Rose stammen vor. Sein chemisches Verhalten charakterisirt ihn als einen Alkohol

In seiner Benzollösung bewirkt Natrium eine lebhafte Entwick lung von Wasserstoffgas, und nach mehrwöchentlicher Einwirkung wurde eine weiche, amorphe Verbindung erhalten, deren Natrium gehalt auf die Verbindung $C_{10}H_{17}ONa$ schliessen liess.

Bei dem Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff wurde Wasser abgespalten und eine flüssige Verbindung erhalten, die nicht ohne Zersetzung flüchtig war. Ihr Chlorgehalt wurde in alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ normal Silberlösung bestimmt und 20.52 pCt. Chlor gefunden, während das Rhodinolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, 20.55 pCt. Chlor verlangt. Mit alkoholischer Kalilösung einige Stunden im Wasserbade erhitzt, wurde es in Chlorkalium und Rhodinol, $C_{10}H_{17}OH$, zerlegt, wie durch die Analyse des letzteren, die 77.32 pCt. Kohlenstoff und 11.53 pCt. Wasserstoff lieferte, bewiesen wurde.

Durch Einleiten von trocknem Jodwasserstoff oder beim Erhitzen des Rhodinols mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr entstand die ebenfalls nicht unzersetzt flüchtige Verbindung $C_{10}H_{17}J$, und bei der Einwirkung von Carbanil (Phenylisocyanat) wurde unter Wasserabspaltung und Bildung von Carbanilid der Aether des Rhodinols, $C_{20}H_{34}O$, erhalten. Die Analyse gab 82.50 pCt. Kohlenstoff und 11.92 pCt. Wasserstoff, während die Rechnung 82.75 pCt. Kohlenstoff und 11.72 pCt. Wasserstoff verlangt.

Beim Erhitzen des Rhodinols mit Benzoësäureanhydrid und Essigsäureanhydrid entstehen die betreffenden Ester, die beide flüssig und nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_6H_5COOC_{10}H_{17}$ und $CH_3COOC_{10}H_{17}$.

Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht neben dem flüssigen Aldehyd, $C_{10}H_{16}O$, von citronenartigem Geruch, dem Rhodinal, in geringen Mengen auch die entsprechende Säure $C_{10}H_{16}O_2$. Der erstere giebt alle charakteristischen Reactionen der Aldehyde und eine krystallinische Natriumbisulfitverbindung. Die Analyse gab 78.35 pCt. Kohlenstoff und 10.3 pCt. Wasserstoff, berechnet für obige Formel 78.94 pCt. Kohlenstoff; 10.52 pCt. Wasserstoff.

Die Säure, Rhodinolsäure, ist ebenfalls flüssig und liefert ein gut krystallisirtes Silbersalz. Seine Analyse ergab 43.43 pCt. Kohlenstoff; 5.65 pCt. Wasserstoff und 38.59 pCt. Silber, berechnet 43.47 pCt. Kohlenstoff; 5.79 pCt. Wasserstoff und 39.13 pCt. Silber.

Kaliumpermanganat wirkt tiefer eingreifend. Bei vorsichtiger Oxydation in alkalischer Lösung entstehen Spuren von Baldriansäure, Buttersäure, dann Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure, ferner ein in Wasser, Alkohol und Aether löslicher, nicht destillirbarer, syrupartiger Körper von neutraler Reaction und bitterem Geschmack, der sehr leicht mit nicht russender Flamme verbrannte. Er reducirte ammoniakalische Silberlösung, gab aber mit Natriumbisulfit und Phenylhydrazin keine krystallinischen Verbindungen. Metallisches Natrium veranlasste eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff. Die Analyse führte zur Formel $C_6H_{14}O_5$, die 43.37 pCt. Kohlenstoff und 8.43 pCt. Wasserstoff verlangt, während 42.12 pCt. Kohlenstoff und 8.38 pCt. Wasserstoff gefunden worden waren. Es scheint ein fünfwerthiger Alkohol entstanden zu sein. Die Oxydation war tief eingreifend; es waren eine Methyl- oder eine Propylgruppe abgespalten und alle doppelten Bindungen durch Hydroxyl ersetzt. Bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat zerfiel dieser Körper in Kohlensäure und Oxalsäure.

Bei der Oxydation des Rhodinols mit Wasserstoffsuperoxyd entstand eine einbasische, sich leicht zersetzende Säure, die in Wasser

leicht löslich war, beim Abdampfen einen stark sauren Rückstand ga der über Schwefelsäure zu einer weissen Masse erstarrte. Die An lyse ihres Baryumsalzes führte zu der Zusammensetzung $C_6H_{12}O$ deren Baryumsalz 27.64 pCt. Baryum verlangt, während 28.22 pC und 27.91 pCt. Baryum gefunden wurde. Diese Säure entspricht de Alkohol $C_6H_{14}O_5$, der durch Oxydation des Rhodinols durch Kaliun permanganat erhalten worden war.

Durch schmelzendes Kaliumhydroxyd wurde das Rhodinol i Baldriansäure, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure gespalten.

Durch Behandlung des Rhodinols mit Monokaliumsulfat, Zink chlorid, Phosphorpentoxyd entstehen unter Wasserabspaltung Terpen und Polyterpene.

Lässt man auf eine Rhodinollösung in Petroläther Phosphorpent oxyd einwirken, so lässt sich ziemlich leicht ein bei 175—182° sie dendes Terpen, $C_{10}H_{16}$, erhalten, dessen Tetrabromid sich durch seine Schmelzpunkt, wie durch seine Krystallform als Dipententetrabromi charakterisirt. Hr. Prof. Hintze in Breslau hatte die Güte, durc die krystallographische Untersuchung seine Identität mit dem Dipenten tetrabromid von Wallach festzustellen.

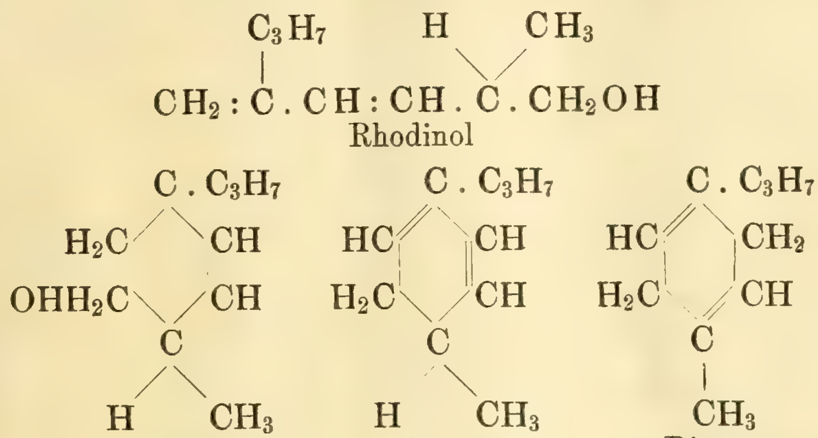
Das Resultat der gesammten Untersuchung lässt sich dahin zu sammenfassen:

Der flüssige Hauptbestandtheil des Rosenöls, das Rhodinol, is demnach ein einheitlicher Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ er gehört in die Reihe der primären ungesättigten Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ da er einerseits einen Aldehyd und eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt bildet, andererseits vier Atome Brom addirt und, damit im engen Zusammenhang, die Berechnung seiner Molecularrefraction zwei Aethylenbindungen anzeigt. Ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ mit zwei Aethylenbindungen kann keine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome besitzen, er gehört vielmehr in die Methanreihe mit kettenförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome. Für diese spricht ferner die Bildung eines mehrwerthigen Alkohols, $C_6H_{14}O_5$, der ihm entsprechenden Säure, $C_6H_{12}O_6$, und der Verfall des Rhodinols bei der Oxydation in Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt, der Butter- und Baldriansäure. Aus der optischen Activität muss auf ein asymmetrisches Kohlenstoffatom geschlossen werden und aus der Entstehung von Polyterpenen und Dipenten durch wasserentziehende Mittel auf Ringschliessung. Die Bildung von Dipenten lässt keinen Zweifel an der Stellung der Propyl- und Methylgruppe, und es fragt sich nun, wo die Ringschliessung stattfindet und die doppelten Bindungen liegen.

Die Bildung einer höheren Fettsäure fand nur sehr schwer statt, es entstanden immer Isovaleriansäure und Buttersäure in wechselnden Mengen. Eine zweibasische Säure, ausser Oxalsäure, wurde nicht

gefunden, daher ist die schwierige Entstehung der beiden Säuren mit höheren Kohlenstoffatomen nur erklärlich, wenn die Propylgruppe an das Kohlenstoffatom 1 gebunden ist, das noch eine Aethylenbindung besitzt. Eine Methylgruppe liegt, wie die Ringschliessung beweist, an dem Kohlenstoffatom 4, das auch nur das asymmetrische sein kann. Die primäre Alkoholgruppe muss an dem Anfange der Kette liegen und schliesst dann mit dem Kohlenstoffatom 6 den Ring. Es bildet sich hierbei erst actives Limonen, das aber dann durch Erwärmung sofort in Dipenten übergeht.

Diese Vorgänge lassen sich durch nachstehende Formeln ausdrücken:



Rhodinol Limonen Dipenten

Das ganze chemische Verhalten des flüssigen Antheils des Rosenöls, des Rhodinols, ist völlig analog dem Verhalten des Hauptbestandtheils des indischen Geraniumöls von Andropogon Schoenanthus L., dem Geraniol, dessen chemische Untersuchung Dr. Semmler[1]) kurze Zeit vorher im pharmaceutischen Institute der Universität zu Breslau begonnen hatte. Semmler hat zuerst auf die Bedeutung der zwei Aethylenbindungen im Geraniol, auf die kettenförmige Anordnung der Kohlenstoffatome, auf ihre Ringschliessung bei Einwirkung von wasserentziehenden Substanzen aufmerksam gemacht, er wies nach, dass bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat aus einer Molekel Geraniol fast quantitativ eine Molekel Isovaleriansäure entstehe, auch gelang es ihm später, den Aldehyd des Geraniols durch Erhitzen mit Monokaliumsulfat direct in Cymol überzuführen.

Bei diesen parallel verlaufenden Untersuchungen schien es einen Augenblick, als ob das Geraniol und Rhodinol identisch seien, aber sowohl das optische und, wie es scheint, auch Verschiedenheit in den Siedepunkten, sowie das chemische Verhalten sprachen dagegen. Geraniol ist optisch inactiv. Semmler giebt seinem Geraniol nachstehende Formel

$$C_3H_7 . CH_2 . CH : CH . \overset{CH_3}{C} : CH . CH_2OH.$$

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1102.

Es liegt daher der Unterschied zwischen dem Rhodinol und Geraniol in der verschiedenen Stellung der Methyl- und Propylgruppen und der doppelten Bindungen, sowie in dem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Beide Verbindungen gehören zu den wenigen ätherischen Oelen mit zwei Aethylenbindungen und offner Kette, wie sie bisher in der Natur noch nicht nachgewiesen worden waren.

Die Untersuchung des Stearoptens des Rosenöls ist begonnen und wird fortgesetzt.

Zu dieser Arbeit wurden ca. 460 g türkisches und ca. 160 g deutsches Rosenöl verbraucht, sie ist im chemischen Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Universität Breslau unter Leitung meines hochverehrten Lehrers Geheimrath Poleck ausgeführt worden.

---

666. Wilhelm Wislicenus und Max Scheidt: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Aethoxyloxalessigester.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. December.)

Vor einiger Zeit haben wir über den Aethoxyloxalessigester, $COOC_2H_5 . CO . CH(OC_2H_5) . COOC_2H_5$, berichtet[1]), welcher aus Oxalester und Aethylglycolsäureester leicht zu erhalten ist. Wir haben zunächst sein Verhalten gegen Phenylhydrazin untersucht, welches in einigen Punkten von dem Verhalten der anderen β-Ketonsäureester abweicht. In verdünnter Lösung mit Phenylhydrazin zusammengebracht bildet er wie der Oxalessigester[2]) zuerst ein salzartiges Additionsproduct. Dieses geht allmählich von selbst in das Phenylhydrazon über. Ein einfaches Pyrazolonderivat konnte dagegen nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Ausserdem zeigt aber der Ester Neigung zur Osazonbildung, woraus hervorgeht, dass sich die Gruppe $-CO . CH(OC_2H_5)-$ dem Phenylhydrazin gegenüber gerade so verhält, wie die Acetolgruppe $-CO . CH . OH-$.

Phenylhydrazinsalz des Aethoxyloxalessigesters,

$$[COOC_2H_5 . CO . CH(OC_2H_5) . COOC_2H_5] . C_6H_5 . N_2H_3.$$

Der Aethoxyloxalessigester ist, wie wir bereits früher angedeutet haben, in Wasser sehr merklich löslich. Fügt man zu einer

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 433.

[2]) Diese Berichte XXIV, 3006.

solchen Lösung in der Kälte Phenylhydrazin hinzu, so scheidet sich zuerst ein gelbes Oel ab, das beim Umrühren rasch krystallinisch erstarrt. Wir benutzten zur Darstellung dieses Körpers in der Regel die Mutterlaugen, die beim Zersetzen der Natriumverbindung des Esters mit verdünnter Schwefelsäure nach dem Ausschütteln mit Aether zurückbleiben. Die Krystallmasse wird in kleinen Portionen durch kurzes Behandeln mit heissem Alkohol möglichst vollständig gelöst; die abfiltrirte Lösung scheidet dann reinweisse Kryställchen ab, die bei 111° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Nach der Analyse haben dieselben die Zusammensetzung eines Additionsproductes von Phenylhydrazin zu Aethoxyloxalessigester:

$$C_{10}H_{16}O_6 + C_6H_8O_2 = C_{16}H_{24}N_2O_6.$$

I. 0.2420 g gaben 0.5050 g Kohlensäure und 0.1500 g Wasser.
II. 0.1923 g gaben 0.3990 g Kohlensäure und 0.1239 g Wasser.
III. 0.2300 g gaben 16.45 ccm Stickstoff bei 13° und 763 mm.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{16}H_{24}N_2O_6$
C	56.21	56.59	—	56.47 pCt.
H	6.92	7.12	—	7.06 »
N	—	—	8.46	8.24 »

Der Körper ist unlöslich in kaltem Aether, sehr schwer löslich in heissem Aether und Petroläther und in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Alkohol und heissem Wasser. Im letzteren Falle verändert er sich aber rasch, indem er unter Wasserabspaltung ins Phenylhydrazon des Aethoxyloxalessigesters übergeht. Wenn man kleine Mengen mit Wasser kocht, so lösen sie sich auf; nach wenigen Secunden trübt sich die Lösung aber plötzlich durch Ausscheidung des Hydrazons in Oeltröpfchen. Schon bei längerem Aufbewahren des reinen Productes findet die allmähliche Umwandlung statt, indem der Schmelzpunkt sich erniedrigt. Durch kalte Natronlauge wird es wie ein Salz unter Abscheidung von Phenylhydrazin zersetzt. Alle diese Verhältnisse zeigen die vollständige Analogie mit dem a. a. O. beschriebenen Phenylhydrazinsalz des Oxalessigesters. Das

Phenylhydrazon des Aethoxyloxalessigesters,

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \,.\, \underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle N\,.\,NH\,.\,C_6H_5,}{C} \,.\, CH(OC_2H_5)\,.\,COOC_2H_5 \end{array}$$

erhält man am besten durch andauerndes Erwärmen des Additionsproductes mit Alkohol und Ausfällen mit Wasser.

In rohem Zustande ist es ölig, erstarrt aber bei längerem Stehen in nadelförmigen Krystallen, welche in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich sind. Zur Reinigung löst man in

Alkohol, setzt vorsichtig bis zur eben bleibenden Trübung Wasser hinzu und filtrirt nach einiger Zeit von den ausgeschiedenen harzigen Verunreinigungen durch ein trockenes Filter ab. Wasserzusatz und Filtration wiederholt man so oft, bis sich nach einigem Stehen die schönen langen gelben Nadeln des Phenylhydrazons bilden.

I. 0.2350 g gaben 0.5141 g Kohlensäure und 0.1475 g Wasser.

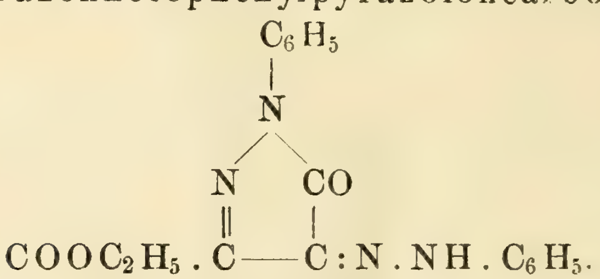
II. 0.2218 g gaben 16.75 ccm Stickstoff bei 21° und 750 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_{22}N_2O_5$
C	59.28	—	59.62 pCt.
H	6.98	—	6.83 »
N	—	8.48	8.69 »

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 52—54°, ist in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn leicht löslich, in Wasser unlöslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich mit einem Tropfen Eisenchloridlösung dunkelroth.

Die Ueberführung in das Pyrazolonderivat ist nicht gelungen. Beim Erhitzen für sich verändert sich das Hydrazon erst bei etwa 200°, der Rückstand ist eine dunkelrothe harzige Masse, aus der ein krystallisirendes Product nicht zu isoliren war. Auch bei längerem Kochen mit Eisessig wurden nur harzige Massen erhalten, die sich in Alkohol mit intensiver rother Farbe lösen.

Phenylhydrazonketophenylpyrazoloncarbonsäureester,



Dieses Product entsteht, wenn man überschüssiges Phenylhydrazin mit Aethoxyloxalessigester in Eisessiglösung am Rückflusskühler kocht. Am besten verwendet man auf 1 Molekül Ester 3 Moleküle Phenylhydrazin. Nach einstündigem Erhitzen wird die dunkelrothe Lösung in Wasser eingegossen, das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein dunkles Oel, welches bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Aus Alkohol, Ligroïn und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt bildet der Körper orangegelbe Krystallnädelchen, die bei 152—154° schmelzen [1]). In Wasser ist er sehr schwer, in Aether nicht ganz leicht löslich.

[1]) Es erscheint uns als wahrscheinlich, dass dieser Körper auch unter den von Anschütz und Geldermann (Ann. Chem. Pharm. **261**, 130) erwähnten Producten der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dioxyweinsäureester sich findet.

I. 0.1413 g gaben 0.3328 g Kohlensäure und 0.0705 g Wasser.
II. 0.2586 g gaben 0.6110 g Kohlensäure und 0.1189 g Wasser.
III. 0.1275 g gaben 20.0 ccm Stickstoff bei 28° und 748° mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_4O_3$
C	64.16	64.44	—	64.28 pCt.
H	5.54	5.12	—	4.76 »
N	—	—	16.90	16.67 »

Phenylhydrazonketophenylpyrazoloncarbonsäure.

Diese bereits von Knorr [1]) aus dem Dioxyweinsäureosazon (Diphenylhydrazindioxyweinsäure) dargestellte Säure entsteht durch Verseifung des obigen Esters mit wässriger Kalilauge. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt sie als gelber Niederschlag aus und kann durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden. Sie bildet orangegelbe Blättchen, die unter dem Mikroskop eine charakteristische schief spindelförmige Gestalt zeigen. Bei 230—232° schmilzt die Substanz unter Gasentwickelung.

0.0964 g gaben 0.2195 g Kohlensäure und 0.0385 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}N_4O_3$
C	62.22	62.34 pCt.
H	4.43	3.90 »

Ein directer Vergleich [2]) liess über die Identität der Säuren aus Aethoxyloxalessigester und aus Dioxyweinsäureosazon keinen Zweifel. Die sehr charakteristische Krystallform und der Schmelzpunkt waren die gleichen. Auch konnte die Knorr'sche Säure durch Erwärmen mit Alkohol und etwas concentrirter Schwefelsäure zum grossen Theil in dem obenerwähnten, aus Alkohol in Nädelchen krystallisirenden und bei 152—154° schmelzenden Ester übergeführt werden.

Aus dem Aethoxyloxalessigester entsteht ein solches Pyrazolonderivat offenbar unter vorheriger Osazonbildung, zu welcher demnach die Gruppe — CO . CH(O C_2H_5) — in gleicher Weise befähigt ist, wie die Gruppe — CO — CH(OH —. Da wir die Reaction aber durch

[1]) Diese Berichte XXI, 1204.

[2]) Hr. Prof. Knorr hatte uns zu diesem Zwecke sein Präparat überlassen, wofür wir ihm besten Dank sagen. Uebrigens haben wir die Säure auch selbst durch Kochen des Dioxyweinsäureosazons mit Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid dargestellt. Bei dieser Reaction entsteht noch ein zweiter Körper, der in prächtigen tiefrothen Nadeln krystallisirt, in kaltem Alkokol unlöslich ist und bei 234—235° schmilzt. Dies ist wohl die von Ziegler als Acetylproduct beschriebene Substanz (diese Berichte XX, 839). Im Mikroskop sind die beiden Substanzen leicht von einander zu unterscheiden.

Kochen in Eisessiglösung ausführten, so musste sich gleich unter Al spaltung von Alkohol das Pyrazolonderivat bilden. Folgende Gle chungen geben den Vorgang wieder:

$$\underset{\text{Aethoxyloxalessigester.}}{C_{10}H_{16}O_6} + \underset{\text{Phenylhydrazin.}}{2\,C_6H_5.N_2H_3} = C_{20}H_{22}O_4N_4 + H_2O + C_2H_6O + H$$

$$C_{20}H_{22}O_4N_4 = C_2H_6O + C_{18}H_{16}N_4O_3.$$

Als Zwischenproduct müsste sich der Anschütz'sche Diphenyl izindioxyweinsäureester [1]) gebildet haben, welcher demnach auch fü sich beim Kochen mit Eisessig unter Alkoholverlust in den Ester vor Schmelzpunkt 152—154⁰ übergehen wird.

---

667. Emil Fischer und Oscar Piloty: Ueber eine neue Pentonsäure und die zweite inactive Trioxyglutarsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 21. December.)

Die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, welche durch die Beobachtungen in der Zuckergruppe eine breitere experimentelle Grundlage erhalten hat, lässt, wie früher [2]) schon betont wurde, die Existenz von 4 stereoisomeren Trioxyglutarsäuren voraussehen. Zwei derselben müssen optische Antipoden, die beiden anderen dagegen optisch inactive Substanzen sein. Die Configuration der vier Säuren wird durch folgende Projectionsformeln [3]) dargestellt:

I.	II.	III.	IV.
COOH	COOH	COOH	COOH
H . C . OH	HO . C . H	H . C . OH	H . C . OH
HO . C . H	H . C . OH	HO . C . H	H . C . OH
HO . C . H	H . C . OH	H . C . OH	H . C . OH
COOH	COOH	COOH	COOH
activ		inactiv.	

Die Säure (I) entsteht durch Oxydation der Arabinose mit Salpetersäure [4]) und die Säure (III) wurde auf dieselbe Weise aus Xylose gewonnen [5]).

---

[1]) Anschütz u. Geldermann, Ann. Chem. Pharm. 261, 130.
[2]) Diese Berichte XXIV, 1839.
[3]) Diese Berichte XXIV, 2683.
[4]) Diese Berichte XXIV, 1844 und 2686.
[5]) Diese Berichte XXIV, 1842 und 2686.

Wenn die Theorie und die darauf begründeten speciellen Betrachtungen über die Configuration der Zuckerarten richtig sind, so ist der Weg für die Gewinnung der beiden anderen Säuren durch die Analogie vorgezeichnet. Die einbasischen Säuren der Zuckergruppe werden bekanntlich durch Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin in stereoisomere Producte umgewandelt, welche vom Ausgangsmaterial nur durch die Stellung des Carboxyls an dem benachbarten asymmetrischen Kohlenstoffatom unterschieden sind. Wird diese Reaction auf die

$$\text{Arabonsäure, } CH_2 . OH . \overset{OH}{\underset{H}{C}} \; . \; \overset{OH}{\underset{H}{C}} \; . \; \overset{H}{\underset{OH}{C}} \; . \; COOH$$ [1]

angewandt, so muss eine zweite Säure von der Formel:

$$CH_2OH . \overset{OH}{\underset{H}{C}} \; . \; \overset{OH}{\underset{H}{C}} \; . \; \overset{OH}{\underset{H}{C}} \; . \; COOH$$

entstehen und diese muss dann bei weiterer Oxydation in die zweite inactive Trioxyglutarsäure (IV) übergehen.

Auf dieselbe Art darf man erwarten, aus der Xylonsäure die zweite optisch active Trioxyglutarsäure (II) zu gewinnen.

Wir haben bisher nur den ersten Fall experimentell behandelt und dabei das Postulat der Theorie bestätigt gefunden.

Die neue Pentonsäure nennen wir nach der Abstammung Ribonsäure. Das Wort ist aus Arabinose durch Verstellung der Buchstaben gebildet. Sie entsteht aus Arabonsäure durch Erhitzen mit Pyridin und wird umgekehrt durch die gleiche Reaction in diese theilweise zurückverwandelt.

Sie bildet ein schön krystallisirtes, optisch actives Lacton. Letzteres liefert bei der Reduction eine neue Pentose — die Ribose und bei der Oxydation mit Salpetersäure die neue Trioxyglutarsäure. Diese verwandelt sich ebenfalls schon durch Abdampfen der wässerigen Lösung bei niederer Temperatur in die Lactonsäure $C_5H_6O_6$, welche optisch völlig inactiv ist.

Die neue Trioxyglutarsäure unterscheidet sich erheblich von der isomeren ebenfalls inactiven Verbindung, welche aus Xylose entsteht und man ersieht aus diesem Beispiel von Neuem, wie sehr eine kleine Verschiedenheit in der Configuration die Eigenschaften solcher Substanzen beeinflusst.

Wir verzichten darauf, für die stereoisomeren Trioxyglutarsäuren besondere Namen zu wählen, weil die Projectionsformeln für die

---

[1] Diese Berichte XXIV, 2686. Die dort gegebene Projectionsformel ist hier wegen Raumersparniss horizontal geschrieben.

Unterscheidung ausreichen und weil wir ferner die Ueberzeugung haben, dass man bald abgekürzte Zeichen für die Benennung solcher Isomerien vereinbaren wird. Anders liegt der Fall bei den einbasischen Säuren und den Zuckerarten, welche für den synthetischen Aufbau ein so brauchbares Material bilden und deshalb als Anfangsglieder grösserer Reihen vorläufig am besten noch mit empirischen Namen ausgestattet werden. Einen solchen synthetischen Versuch haben wir mit der Ribose bereits begonnen und hoffen dadurch den Uebergang von den Pentosen zu den Gliedern der Dulcitgruppe zu finden.

Ribonsäure.

Für die nachfolgenden Versuche diente eine 10 procentige wässerige Lösung von Arabonsäure, welche aus dem reinen Kalksalz durch genaues Ausfällen mit Oxalsäure gewonnen wird. 6 Kilo dieser Lösung, entsprechend 600 g Arabonsäure, wurden mit 500 g Pyridin in einem kupfernen Autoclaven 3 Stunden im Oelbad auf 130° erhitzt. Es ist hier nicht rathsam, wie dies in früheren ähnlichen Fällen angegeben wurde, die Temperatur auf 140—150° steigern, weil dabei ein erheblicher Theil der Arabonsäure zerstört wird und neben anderen flüchtigen Producten ziemlich viel Brenzschleimsäure entsteht.

Die hellbraune Flüssigkeit wird nun mit einer concentrirten Lösung von 650 g reinem krystallisirtem Barythydrat (was einem kleinen Ueberschuss an Baryt entspricht) versetzt, bis zum Verschwinden des Pyridins gekocht und schliesslich der Baryt mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure ausgefällt. Für die spätere Reinigung der Ribonsäure ist es sehr förderlich, den in der Lösung enthaltenen braunen Farbstoff zu entfernen. Da die Behandlung mit Thierkohle nicht zum Ziele führt, so verfährt man zweckmässig in folgender Weise. Die Flüssigkeit wird mit wenig angeschlemmtem reinem Bleicarbonat (auf die obige Menge Arabonsäure ca. 60 g) behandelt, wobei der kleine Ueberschuss von Schwefelsäure gefällt wird und der übrige Theil des Carbonats als Bleisalz der organischen Säuren in Lösung geht. Zuviel Bleicarbonat darf bei dieser Operation nicht angewendet werden, weil sich sonst schwerlösliches arabonsaures Blei abscheidet. Wird nun die vom Baryumsulfat und Bleisulfat heiss abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, so reisst das ausfallende Schwefelblei den braunen Farbstoff mit nieder und das Filtrat ist völlig farblos. Dasselbe wird nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffs mit einem Ueberschuss von Calciumcarbonat etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bis zur neutralen Reaction gekocht, dann mit reiner Thierkohle entfärbt und die abermals filtrirte Flüssigkeit zum dünnen Syrup eingedampft. Beim Erkalten beginnt sehr bald die Krystallisation des arabonsauren Kalks. Derselbe wird nach 12 Stunden abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser

achgewaschen. Zurückgewonnen wurden 400 g Kalksalz, was ungefähr er Hälfte der angewandten Arabonsäure entspricht. Die Mutterlauge, velche wieder braun gefärbt ist, enthält neben wenig Arabonsäure ämmtliche Ribonsäure als Kalksalz.

Der Kalk wird nun genau mit Oxalsäure ausgefällt und das Filrat mit überschüssigem Cadmiumhydroxyd etwa $1/2$ Stunde bis zur ganz schwach sauren Reaction gekocht. Wird die abermals mit Thierkohle behandelte und heiss filtrirte Flüssigkeit zum Syrup verdampft, o scheidet sich nach längerem Stehen das Cadmiumsalz der Ribonäure in blumenkohlähnlichen Massen ab, welche aus sehr feinen Nadeln bestehen. Die Gesammtausbeute an rohem Cadmiumsalz berug 115 g. Dasselbe wird aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt.

Zersetzt man das reine Salz in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat zum Syrup, so erstarrt derselbe beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, weil die Ribonsäure in das schön krystallisirende Lacton übergeht.

Zur völligen Reinigung wird das Product in etwa der 30 fachen Menge Essigäther durch längeres Kochen gelöst. Aus dem auf ein Drittel eingedampften Filtrat scheidet sich in der Kälte das Lacton in langen farblosen Prismen aus. Für die Analyse wurde der Präparat im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1737 g Substanz gaben 0.2586 g Kohlensäure und 0.0896 g Wasser.

	Ber. für $C_5H_8O_5$	Gefunden
C	40.54	40.59 pCt.
H	5.4	5.75 »

Das Ribonsäurelacton schmilzt wie die meisten Lactone dieser Gruppe nicht ganz constant zwischen 72 und 76° und erstarrt beim Erkalten wieder völlig krystallinisch; es reagirt ganz neutral und reducirt die Fehling'sche Lösung nicht. Es ist in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht, in Essigäther ziemlich schwer und in gewöhnlichem Aether sehr schwer löslich.

Eine wässrige Lösung, welche in 25 ccm 2.335 g Lacton enthielt, drehte bei 20° im 2 dcm Rohr 3.37° nach links; daraus berechnet sich die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -18.0$. Das Drehungsvermögen war nach 12 Stunden unverändert.

Die Salze der Ribonsäure mit Calcium, Baryum und Blei sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich und hinterbleiben beim Verdunsten als gummiartige Massen. Auffallende Eigenschaften besizt das Mercurisalz, welches beim längeren Kochen des Lactons mit Quecksilberoxyd entsteht; dasselbe scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten als Gallerte ab, welche beim langen

Stehen teilweise in feine concentrisch gruppirte Nadeln übergeht. Dur eine wässrige Lösung des zweifach basisch essigsauren Bleis wird c Ribonsäure gefällt.

Am schönsten ist das schon erwähnte Cadmiumsalz. Es löst si in heissem Wasser leicht und krystallisirt beim Erkalten sehr schne in feinen Nadeln, welche zu blumenkohlähnlichen Massen zusamme gelagert sind.

Bei 110° getrocknet, hat dasselbe die Zusammensetzung:

$$(C_5H_9O_6)_2Cd.$$

0.221 g Substanz gaben 0.103 g Cadmiumsulfat

Berechnet für $Cd(C_5H_9O_6)_2$		Gefunden
Cd	25.34	25.06 pCt.

Aus dem Lacton wird es am besten durch Kochen der wässrige Lösung mit Cadmiumhydroxyd dargestellt, weil Cadmiumcarbonat z langsam wirkt.

Seine wässrige Lösung dreht ganz schwach nach rechts; gefunde wurde $[\alpha]_D^{20} = +0.6$

Das Calciumsalz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich un hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als gummiartige Masse welche bisher nicht krystallisirt erhalten wurde.

Phenylhydrazid $C_5H_9O_5 . N_2H_2 . C_6H_5$. Da dasselbe in Wasse leicht löslich ist, so wurde 1 g Lacton mit 1 g Phenylhydrazin und 1 g Wasser 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Masse krystallinisch; dieselbe wurde mit Alkohol verrieben, filtrirt und aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Hydrazid scheidet sich daraus in farblosen, warzenförmig verwachsenen kleinen Nadeln ab, welche bei 162—164° schmelzen und sich gegen 180° unter langsamer Gasentwicklung zersetzen. Für die Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2085 g Substanz geben bei 13° und 743 mm 20 ccm Stickstoff

Ber. für $C_{11}H_{16}O_5N_2$		Gefunden
N	10.94	11.08 pCt.

Vergleich der Ribonsäure und Arabonsäure.

Die beiden Säuren unterscheiden sich zunächst durch die Löslichkeit der Kalksalze und Hydrazide. Während arabonsaurer Kalk sehr leicht krystallisirt und in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich ist, wurde das Salz der Ribonsäure bisher nur als sehr leicht löslicher Gummi erhalten. Darauf beruht im Wesentlichen die früher beschriebene Trennung der beiden Säuren.

Ebenso verschieden sind die Phenylhydrazide; während das Derivat der Ribonsäure in Wasser leicht löslich ist und bei 162—164° schmilzt,

egt der Schmelzpunkt des in kaltem Wasser schwerlöslichen Arabonäurephenylhydrazids[1]) bei ungefähr 215°.

Viel ähnlicher sind die Cadmiumsalze beider Säuren. Da aber ie Verbindung der Ribonsäure in kaltem Wasser etwas schwerer öslich ist, wie diejenigen der Arabonsäure, so kann man kleinere lengen der letzteren durch Umkrystallisiren leicht entfernen. Darauf eruht, wie früher beschrieben, die völlige Reinigung der Ribonsäure.

Ein weiterer Unterschied zeigt sich bei den Lactonen. Das zuvor eschriebene Derivat der Ribonsäure schmilzt zwischen 72 und 76° nd hat die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -18.0$. Das Lacton der rabonsäure wurde von Bauer[2]) beschrieben. Er fand den Schmelzunkt 89° und die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -67.4°$. Diese ahlen sind beide etwas zu niedrig, weil Bauer sein Präparat nicht mkrystallisirte. Wir haben das Lacton aus reinem arabonsauren admium durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Beim erdampfen der wässrigen Lösung hinterblieb ein Syrup, der nach iniger Zeit krystallinisch erstarrte. Löst man dieses Product in venig heissem reinem und trockenem Aceton, so scheiden sich beim ängeren Stehen der kalten Lösung harte, meist concentrisch gruppirte arblose Nadeln ab, welche völlig neutral reagiren. Im vacuum über Schwefelsäure getrocknet beginnt das Lacton gegen 86° zu erweichen ind schmilzt zwischen 95 und 98°.

Eine wässrige Lösung, welche 9.45 pCt. Lacton enthielt und das pecifische Gewicht 1.0316 besass, drehte bei 20° im 2 dcm-Rohr 14.42° nach links; daraus berechnet sich die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -73.9°$. Die Drehung war nach 14 Stunden unverändert. Eine weitere Angabe über das Drehungsvermögen der Arabonsäure st von Allen und Tollens[3]) gemacht worden. Sie zersetzten arabonsaures Strontium mit der äquivalenten Menge Salzsäure und beechnen aus der schliesslich constant gewordenen Drehung der Lösung die specifische Drehung $[\alpha]_D = -45.86°$. Aber diese Zahl hat keinen besonderen Werth, da sie sich offenbar auf ein Gemisch von Säure und Lacton bezieht und man wird den Versuch von Allen und Tollens nur zur vorläufigen Orientirung benutzen.

Verwandlung der Ribonsäure in Arabonsäure.

2 g Ribonsäurelacton wurden mit 10 g Wasser und 1.5 g Pyridin im geschlossenen Rohr 3 Stunden im Oelbad auf 130—135° erhitzt, dann die hellbraune Flüssigkeit mit Barythydrat bis zum Verschwinden

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2627.

[2]) Journal für praktische Chemie 30, 380 und 34, 48; Kiliani diese Berichte XIX 3029 und XX 346.

[3]) Liebigs Annalen der Chemie 260, 312.

des Pyridins gekocht, jetzt der Baryt mit Schwefelsäure genau au gefällt und das Filtrat mit Calciumcarbonat bis zur neutralen Reactic gekocht. Aus der mit Thierkohle entfärbten und bis zum dünne Syrup eingedampften Lösung schied sich der arabonsaure Kalk in de Kälte sehr bald krystallinisch aus. Die Ausbeute an Kalksalz betru 1 g; das entspricht 0.64 g Arabonsäurelacton oder 32 pCt. des ange wandten Ribonsäurelactons.

Zur weiteren Identificirung der so gewonnenen Arabonsäure wurd aus dem Kalksalz das sehr charakteristische Phenylhydrazid dar gestellt.

Ribose.

Eine zehnprocentige, bis zur Eisbildung abgekühlte wässerig Lösung des Ribonsäurelactons wird mit wenig Schwefelsäure angesäuer und dann mit $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam kräftig geschüttelt Durch häufigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure muss die Reactio dauernd sauer gehalten werden. Die Reduction geht rasch von statte und der Wasserstoff wird anfänglich vollständig fixirt. Nachdem di zehnfache Menge Amalgam verbraucht war, wurde die Operatio unterbrochen. Die vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit wird zu Umwandlung des noch unveränderten Lactons in Natronsalz mit sovie Natronlauge versetzt, dass sie dauernd stark alkalisch reagirt, dan filtrirt und mit Schwefelsäure in der Kälte genau neutralisirt. Fügt man nun zu der warmen Flüssigkeit die sechsfache Menge heissen absoluten Alkohol, so werden das Natriumsulfat vollständig und die organischen Natriumsalze zum Theil gefällt; das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen einen farblosen Syrup, welcher die Ribose neben dem Reste der organischen Natriumsalze enthält.

Die völlige Reinigung des Zuckers bietet grosse Schwierigkeiten. Zur Entfernung der Natriumsalze haben wir folgendes Verfahren angewandt, wobei leider ein Theil des Zuckers verloren geht. Die verdünnte wässerige kalte Lösung des Rohproductes wird zunächst mit einer kalten 20 procentigen Lösung von zweibasisch essigsaurem Blei versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht; dadurch werden organische Säuren, aber kein Zucker gefällt. Fügt man nun zum Filtrat einen Ueberschuss des basischen Bleisalzes und dann so viel ziemlich concentrirte Barytlösung, als zur Fällung gerade nöthig ist, so enthält der Niederschlag den grössten Theil des Zuckers; derselbe wird filtrirt, mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschen, dann mit kalter sehr verdünnter Schwefelsäure zerlegt und aus dem Filtrat die überschüssige Schwefelsäure quantitativ mit Baryt gefällt. Die Mutterlauge hinterlässt jetzt beim Verdampfen den Zucker als farblosen Syrup, welcher nur noch wenig unorganische Producte enthält.

Wie die beiden bekannten Pentosen, liefert derselbe beim Kochen mit 10 procentiger Schwefelsäure eine erhebliche Menge Furfurol.

Leider wurde er bisher nicht krystallisirt erhalten. Wir haben deshalb seine Verbindungen mit Phenylhydrazin und *p*-Bromphenylhydrazin dargestellt.

Zur Gewinnung des Phenylhydrazons vermischt man gleiche Mengen des Syrups und der Hydrazinbase unter Zugabe von sehr wenig absolutem Alkohol und lässt das Gemisch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen; fügt man dann Aether zu, so scheidet sich ein bräunlich gefärbter Syrup ab, welcher nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Das Product löst sich in heissem absolutem Alkohol ziemlich schwer und scheidet sich aus der concentrirten Lösung beim Erkalten als farblose krystallinische Masse ab, welche gegen 150° sintert und zwischen 154 und 155° unter langsamer Zersetzung schmilzt. In Wasser ist sie sehr leicht löslich.

Schöner ist das *p*-Bromphenylhydrazon. Es wird auf die gleiche Weise aus dem Zucker und reinem *p*-Bromphenylhydrazin[1]) bereitet und scheidet sich beim 12stündigen Kochen des Gemisches krystallinisch aus. Das Product wird zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins mit Aether gewaschen und dann aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es scheidet sich daraus als farbloses feines Krystallpulver ab, welches beim raschen Erhitzen zwischen 164 und 165° unter langsamer Zersetzung schmilzt und in Wasser leicht löslich ist.

Für die Analyse wurde das Product bei 105° getrocknet.

0.2155 g Substanz gaben bei 14° und 766.5 mm 15.4 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{11}H_{15}O_4N_2Br$		Gefunden
N	8.77	8.5 pCt.

Wird die verdünnte wässerige Lösung der Ribose mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht das Osazon. Es fällt zum Theil schon in der Wärme als Oel, zum Theil beim Erkalten in gelben krystallinischen Flocken und kann durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser gereinigt werden. Das Product besitzt alle Eigenschaften des Phenylarabinosazons, ein Resultat, welches man nach den Beziehungen der Ribose zur Arabinose erwarten musste.

Die Osazonbildung kann mithin zur Unterscheidung von Arabinose und Ribose nicht benutzt werden. Viel bessere Dienste leistet hier das *p*-Bromphenylhydrazin, welches die Erkennung von kleinen

---

[1]) Das Bromphenylhydrazin ist zur Erkennung einzelner Zuckerarten geeigneter wie das Phenylhydrazin; insbesondere gilt das für die Arabinose; denn dieselbe liefert mit der bromhaltigen Base ein in kaltem Wasser schwer lösliches Hydrazon, welches leicht zu isoliren und deshalb für den Zucker recht charakteristisch ist. Die Verbindung wird später von Hrn. Naumann genauer beschrieben werden. Fischer.

Mengen Arabinose gestattet. Wir machen auf diese Methode aufmerksam, weil die Isolirung des krystallisirten Zuckers bekanntlich recht mühsam ist. Für die Erkennung der Ribose fehlt es bisher an einer bequemen Methode. Das ist um so mehr zu bedauern, da man erwarten darf, dass auch dieser Zucker neben Xylose und Arabinose in Form seiner Anhydride im Pflanzenreiche vorkommt.

Verwandlung der Ribonsäure in Trioxyglutarsäure.

10 g Ribonsäurelacton wurden mit 25 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1, 2 in einer Platinschaale auf dem Wasserbade erhitzt, wobei bald eine lebhafte Reaction erfolgt. Man verdampft die Lösung schliesslich unter fortwährendem Rühren, bis die Salpetersäure verschwunden ist. Die Operation nimmt nicht mehr als 20 bis 25 Minuten in Anspruch. Der zurückbleibende gelbe Syrup, welcher 11 g wiegt, wird dann in 160 ccm Wasser gelöst, mit reinem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction gekocht, mit wenig Thierkohle behandelt und heiss filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Kalksalz der Trioxyglutarsäure als feines gelbes krystallinisches Pulver allmählich aus. Die Menge desselben betrug durchschnittlich 2 g. Die Mutterlauge wird am besten im Vacuum bei 50° auf 1/3 ihres Volumens eingedampft; sie liefert dann eine zweite Krystallisation des Kalksalzes, welche weniger gefärbt ist als die erste Portion. Lässt man die Lösung mehrere Tage in der Kälte stehen, so dauert die Krystallisation fort und wir erhielten schliesslich aus der obigen Menge des Ribonsäurelactons im Ganzen 4.5 g des krystallisirten Kalksalzes.

Zur Gewinnung der freien Säure wird das gepulverte Salz in eine heisse Lösung der berechneten Menge Oxalsäure in kleinen Portionen eingetragen und bis zur völligen Zersetzung digerirt. Da das Kalksalz nicht ganz rein ist, so enthält die Lösung schliesslich einen kleinen Ueberschuss von Oxalsäure; derselbe wird mit Kalkmilch quantitativ ausgefällt und die Lösung durch Aufkochen mit wenig Thierkohle entfärbt. Wird das Filtrat im Vacuum bei 60° möglichst stark eingedampft, so bleibt ein farbloser Syrup, welcher in der Kälte sofort krystallinisch erstarrt. Dieses Product ist nicht die freie Trioxyglutarsäure, sondern das erste Lacton derselben von der Formel $C_5H_6O_6$. Zur Reinigung wird dasselbe in heissem reinem Essigäther gelöst, wobei ein geringer Rückstand bleibt, welcher viel unorganische Materie enthält. Das stark concentrirte Filtrat scheidet im Verlauf von einigen Stunden kleine farblose harte, meist zu Warzen vereinigte Nädelchen ab. Dieselben wurden für die Analyse bei 105° getrocknet, wobei sie nur sehr wenig an Gewicht verloren.

0.2087 g Substanz gaben 0.2805 g Kohlensäure und 0.0745 g Wasser.

0.2142 g Substanz gaben 0.287 g Kohlensäure und 0.0745 g Wasser.

Ber. für $C_5H_6O_6$		Gefunden I.	II.
C	37.04	36.66	36.54 pCt.
H	3.7	3.96	3.87 »

Die Substanz beginnt bei 160° zu erweichen und schmilzt beim raschen Erhitzen zwischen 170 und 171° vollständig unter gleichzeitiger langsamer Gasentwickelung. Sie löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in trocknem Aceton ziemlich leicht, in Essigäther ziemlich schwer und in Aether fast gar nicht. Sie ist optisch inactiv. Der Versuch wurde mit einer 6 procentigen wässerigen Lösung im 1 dcm-Rohr angestellt unter Bedingungen, bei welchen eine Drehung von 0.03° der Beobachtung nicht hätte entgehen können.

Sie schmeckt und reagirt sauer und reducirt die Fehling'sche Lösung nicht.

Dass sie als Lactonsäure betrachtet werden muss, geht zweifellos aus ihrem Verhalten gegen Alkali hervor: 0.2 g in 30 ccm eiskaltem Wasser gelöst, verbrauchten bis zum Eintritt der alkalischen Reaction 12.8 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge. Nach kurzer Zeit verschwand die alkalische Reaction. Jetzt wurde ein Ueberschuss von Alkali zugegeben, auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stunde erwärmt und nach dem völligen Erkalten mit Säure zurücktitrirt. Dabei ergab sich, dass in der Wärme noch weitere 10.5 ccm derselben Kalilauge zur Neutralisation verbraucht waren. Diese Menge ist allerdings etwas geringer als die ursprünglich verbrauchte. Aber dieselbe Erfahrung haben auch Kiliani und Tollens bei der Titration anderer Lactonsäuren gemacht; es findet offenbar schon in der Kälte beim Zufliessen der Kalilauge eine theilweise Zurückverwandlung der Lactonsäure in die zweibasische Säure statt.

Um die Säure endlich als Derivat der Glutarsäure zu charakterisiren, wurde sie mit 10 Theilen concentrirter Jodwasserstoffsäure und $^1/_2$ Theil amorphem Phosphor 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die mit Wasser verdünnte und filtrirte bräunlich gefärbte Lösung wurde dann bis zur Fällung des Jods in der Kälte mit Silberoxyd behandelt, aus dem Filtrat die geringe Menge des gelösten Silbers mit einigen Tropfen Salzsäure gefällt und aus der stark verdampften Mutterlauge die Glutarsäure mit Aether extrahirt. Dieselbe erstarrte nach dem Verdampfen des Aethers sofort. Zweimal aus Benzol umkrystallisirt schmolzen die feinen Nadeln bei 95—96° und lieferten das charakteristische in Wasser schwer lösliche Zinksalz.

Vergleich der beiden inactiven Trioxyglutarsäuren.

Die beiden Säuren unterscheiden sich in der Configuration nur durch die Stellung des mittleren Hydroxyls:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{ccccccc} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} \\ \text{COOH}- & & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C}-\text{COOH}^{1)} \\ & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H.} \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{ccccccc} & & \text{OH} & & \text{H} & & \text{OH} \\ \text{COOH}- & & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C}-\text{COOH} \\ & & \text{H} & & \text{OH} & & \text{H.} \end{array}$$

Trotzdem weichen sie in ihren Eigenschaften wesentlich von einander ab. Besonders auffällig ist die Verschiedenheit bezüglich der Lactonbildung. Die Säure (I) aus der Ribonsäure verwandelt sich schon, wie zuvor beschrieben, beim Verdampfen der wässrigen Lösung im Vacuum, wie es scheint, vollständig in die Lactonsäure. Infolgedessen ist uns die Darstellung der zweibasischen Säure selbst gar nicht gelungen. Im Gegensatz dazu scheint die Säure (II) aus Xylose keine Neigung zur Lactonbildung zu besitzen. Wir haben früher ihre Lösung im Vacuum bei 50° eingedampft und so die zweibasische Säure erhalten. Wir haben neuerdings versucht, durch Eindampfen auf dem Wasserbade ein Lacton zu gewinnen. Der rückständige Syrup erstarrt auch hier beim Erkalten grösstentheils krystallinisch. Als dieses Product aber nach dem Trocknen auf Thonteller aus heissem Essigäther umkrystallisirt wurde, ergab die Analyse des Präparates die Formel der zweibasischen Säure $C_6H_8O_7$ und dem entsprechend war das Verhalten des Productes bei der Titration.

0.1767 g Substanz gaben 0.2165 g Kohlensäure und 0.0720 g Wasser.

	Ber. für $C_5H_8O_7$	Gefunden
C	33.33	33.41 pCt.
H	4.44	4.52 »

Das aus Essigäther umkrystallisirte Präparat schmilzt bei 152° (uncorr.) unter Gasentwicklung. Für die aus Aceton umkrystallisirte Säure wurde früher der Schmelzpunkt 145.5° gefunden [2]). Als dasselbe Präparat aber zum Vergleich nochmals aus Essigäther, welcher hier als Lösungsmittel vorzuziehen ist, umkrystallisirt war, zeigt es ebenfalls den Schmelzpunkt 152°. Dieser änderte sich auch beim nochmaligen Umkrystallisiren aus Aceton nicht mehr und ist deshalb als der richtigere zu betrachten.

---

[1]) Diese Formel ist wegen der vollkommenen Symmetrie des Moleküls identisch mit

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ \text{COOH}- & & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C}-\text{COOH} \\ & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH.} \end{array}$$

Dieselbe Umkehrung ist bei Formel II statthaft.

[2]) Diese Berichte XXIV, 1843.

Die Säure (II) aus Xylose liefert ferner ein gut krystallisirtes neutrales Kalisalz von der Formel $C_5H_6O_7K_2 + 2H_2O$. Wir haben das entsprechende Salz der isomeren Säure (I) in der gleichen Weise bereitet. Es hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als dicker Syrup, welcher weder beim mehrtägigen Stehen noch durch Eintragung eines Krystalls des anderen Kalisalzes zur Krystallisation gebracht werden konnte [1]).

Die Verschiedenheit der beiden Trioxyglutarsäuren scheint uns nach diesen Beobachtungen ausser Zweifel zu stehen.

---

668. Karl Auwers und Victor Meyer: Bemerkungen zu der Abhandlung von A. Hantzsch und Friedrich Kraft [2]): Ueber das Auftreten von Stereoisomerie bei nicht oximartigen Stickstoffverbindungen.

(Eingegangen am 31. December.)

Im letzten Hefte dieser »Berichte« haben Hantzsch und Kraft unter dem oben genannten Titel eine Reihe interessanter Beobachtungen veröffentlicht, welche den Streit über die Configuration stereochemisch isomerer stickstoffhaltiger Verbindungen seiner Entscheidung näher bringen sollen. Wer wie wir Jahre lang auf dem genannten Gebiete der Chemie thätig gewesen ist, vermag am besten den hohen Werth der Hantzsch'schen Arbeiten zu schätzen, und wird gleich uns die unermüdliche Ausdauer und Erfindungskraft bewundern, mit der Hantzsch auf immer neuen Wegen die Lösung des schwierigen Problems anstrebt. Auch den jüngsten Beitrag heissen wir daher sehr willkommen, da in ihm wieder ein reiches thatsächliches Material niedergelegt ist.

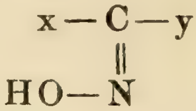
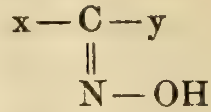
Wir sehen uns jedoch genöthigt, gegen unsere Neigung an diese letzte Hantzsch'sche Publication einige kritische Bemerkungen zu knüpfen, denn die Arbeit könnte den der behandelten Frage ferner stehenden Leser zu der Ansicht führen, dass durch dieselbe für die Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen wesentlich neue Gesichtspunkte gewonnen seien, was unserer Meinung nach keineswegs der Fall ist.

---

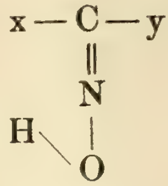
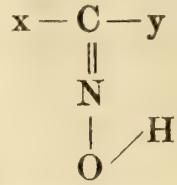
[1]) Wie wir nachträglich beobachteten, ist das Salz nach 3 Wochen krystallisirt.

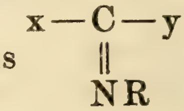
[2]) Diese Berichte XXIV, 3511.

Bekanntlich drücken Hantzsch und Werner die Configuratio stereochemisch isomerer Oxime durch die Formeln

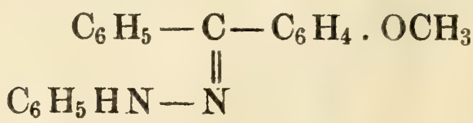
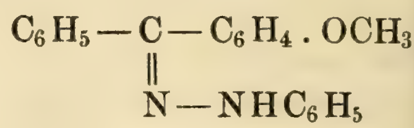
 und 

aus, während unsere Auffassung durch die Formeln

 und 

wiedergegeben wird. Zu dieser letzteren Formulirung waren wir durcl die Thatsache geführt worden, dass jene merkwürdigen Isomerieerscheinung in erster Linie an Hydroxylaminderivaten auftraten, niemals jedoch an Verbindungen von dem Typus , wo R einen Alkylrest bedeutet, beobachtet wurden.

Hantzsch und Kraft theilen nun mit, dass ihnen die Darstellung zweier isomerer Hydrazone eines asymmetrischen Ketons, nämlich des Anisylphenylketons, geglückt ist und legen diesen beiden Körpern im Sinne der Hantzsch-Werner'schen Theorie folgende stereochemische Formeln bei:

 und 

An die Beschreibung dieser Verbindungen schliessen die genannten Forscher folgende Betrachtung an: »Obgleich dieser Isomeriefall bisher noch vereinzelt dasteht, so bedeutet derselbe doch historisch für die Stereoisomerie der Hydrazone sicher nur dasselbe, was der der Benziloxime für die Stereoisomerie der Oxime bedeutet hat.

Hierzu müssen wir zunächst bemerken, dass uns die Grundlage, auf welcher Hantzsch und Kraft ihre Schlüsse aufbauen, vorläufig noch etwas unsicher zu sein scheint, soviel man wenigstens aus den vorliegenden Angaben entnehmen kann. Dass in diesem Falle wirklich eine chemische, nicht physikalische Isomerie vorliegt, ist noch nicht erwiesen, da noch keinerlei Derivate von den beiden Körpern dargestellt worden sind, und noch weniger ist bisher überzeugend nachgewiesen worden, dass falls wirklich Isomerie zwischen diesen Körpern besteht, diese auf stereochemische Ursachen zurückzuführen ist. Hantzsch und Kraft sagen zwar, die beiden Körper »sind also in Folge der Identität ihrer chemischen Reactionen structuridentische

d. i. raumisomere Hydrazone«, aber Angaben über diese Reactionen sind in der Abhandlung nicht enthalten; es wird lediglich mitgetheilt, dass das hochschmelzende Hydrazon durch concentrirte Salzsäure in seine Componenten gespalten wird. Hantzsch und Kraft führen ferner das gleiche äussere Aussehen der beiden Körper als Argument für deren Raumisomerie an, indem sie sagen: »Morphologisch sind die beiden Isomeren eigentlich gar nicht zu unterscheiden. Sie erscheinen selbst bei starker Vergrösserung beide als gleichartig undeutlich krystallinische Pulver. Auch dieser Umstand spricht wieder gegen die Structurisomerie, aber für die oben aufgestellten Stereoformeln, denen zu Folge die beiden Körper einander sehr ähnlich sein müssen. Wenn dieser letzte Satz richtig wäre, dann dürfte Hantzsch z. B. die verschiedenen Benziloxime sicher nicht als stereoisomere Körper betrachten, denn sie zeigen recht erhebliche Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften; das Gleiche gilt von dem öligen α-Benzaldoxim und dem über 100° schmelzenden β-Benzaldoxim u. s. w. Derartigen Schlüssen kann, wie uns scheint, Beweiskraft nicht beigemessen werden.

Mit diesen Bemerkungen wollen wir indessen keineswegs sagen, dass wir die stereochemische Auffassung der beiden Hydrazone für unwahrscheinlich halten. Im Gegentheil, wir sind überzeugt, dass es Hantzsch und Kraft bei näherer Untersuchung dieser Körper gelingen wird, bündige Beweise dafür zu erbringen.

Um so entschiedener müssen wir uns aber gegen die Folgerungen wenden, welche Hantzsch und Kraft aus der Auffindung des fraglichen Isomeriefalls ziehen. Wir müssen gestehen, dass wir nicht ohne Ueberraschung erfuhren, welche »historische« Bedeutung Hantzsch und Kraft diesem »vereinzelt dastehenden« Falle zumessen. Denn Hantzsch und Kraft führen ja selbst in ihrer Abhandlung an, dass ein Fall von Stereoisomerie bei Hydrazonen früher, und zwar im Laboratorium und unter der speciellen Leitung des Einen von uns aufgefunden worden ist.

Es wurde nämlich von unserem früheren Prakticanten Hrn. J. C. Fehrlin[1]) gefunden, dass das Hydrazon der o-Nitrophenylglyoxylsäure,

$$\begin{array}{l} NO_2 . C_6H_4 - \underset{\displaystyle \overset{\|}{N} . NHC_6H_5,}{C} - CO_2H \end{array}$$

in zwei isomeren Formen auftritt. Dieser merkwürdige Isomeriefall dessen hervorragendes Interesse alsbald von uns erkannt und gewürdigt wurde, ist dann auf Veranlassung des Einen von uns durch

[1]) Diese Berichte XXIII, 1574.

Hrn. Fehrlin, und nach dessen Fortgang durch Hrn. A. Krause[1]) eingehend untersucht worden. Vor allem wurde durch besondere Versuche — wie solche in der Arbeit von Hantzsch und Kraft bisher nicht gegeben sind — festgestellt, dass die Isomerie dieser Körper in ihren Derivaten erhalten bleibt, physikalische Isomerie also nicht vorliegt, und ferner, dass beide Isomeren bei der Reduction ein und dasselbe Product, nämlich das Hydrazon des Isatins geben. Zumal diese letztere Thatsache machte es wahrscheinlich, dass die beiden Hydrazone stereochemisch isomer seien, eine Auffassung, die in den Schlusssätzen der Krause'schen Abhandlung deutlich ausgesprochen ist: »Es erscheint nicht unmöglich, dass die Isomerie eine stereo-chemische ist, ähnlich den Isomerien, welche die Oxime zeigen. Freilich ist bei Hydrazonen bisher eine solche Art der Isomerie niemals beobachtet worden, aber es ist von vornherein nicht unwahrscheinlich, dass die stereo-chemische Hypothese, welche Auwers und V. Meyer über das Hydroxylamin aufgestellt haben, auch auf das Phenylhydrazin Anwendung finden kann. Ebenso lässt sich die Theorie der isomeren Oxime von Hantzsch und Werner ohne Schwierigkeiten auf die Hydrazone ausdehnen.«

In diesen — von dem Einen von uns redigirten Sätzen — ist gewiss unser theoretischer Standpunkt sowie die Objectivität, welche wir in der ganzen Streitfrage von Anfang an festzuhalten bemüht waren, unzweideutig zum Ausdruck gebracht.

Durch die Auffindung ihrer isomeren Hydrazone haben mithin Hantzsch und Kraft nicht eine neue Sachlage geschaffen, sondern lediglich eine erfreuliche Bestätigung der Existenz derartiger Isomeriefälle, wie sie in unserem Laboratorium zuerst beobachtet worden sind, erbracht. Es ist in der That nicht einzusehen, warum Hantzsch und Kraft die gut untersuchten isomeren Hydrazone der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure, deren Isomerie sofort erinnert an die Isomerie der Hantzsch'schen isomeren Oxime der Phenylglyoxylsäure, bei seinen Betrachtungen gar nicht berücksichtigt, sondern allein Gewicht legt auf die Entdeckung der bisher weniger genau studirten Hydrazone des Anisylphenylketons. Nach unserer Auffassung beruht die Isomerie der beiden Körperpaare auf genau denselben Ursachen, die »historische« Bedeutung dürfte daher wohl dem zuerst aufgefundenen Falle gebühren.

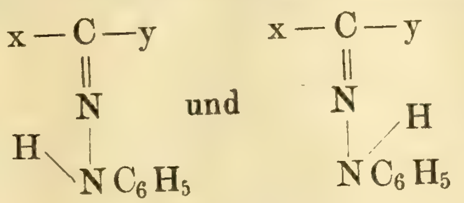
Uebrigens stand dieser Fall bereits vor dem Erscheinen der Hantzsch-Kraft'schen Abhandlung für uns nicht mehr vereinzelt da. Hr. Dr. Storch hat nämlich im hiesigen Laboratorium die Einwirkungsproducte verschiedener Hydrazine auf *o*-Nitrophenylglyoxylsäure und andere Ketonsäuren untersucht. Einige dieser Versuche verliefen erfolglos, bei anderen dagegen wurden die betreffenden Hy-

[1]) Diese Berichte XXIII, 3617.

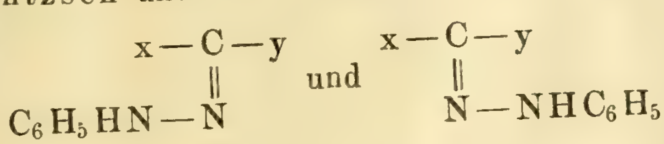
drazone in je zwei bestimmt verschiedenen, gut charakterisirten Modificationen erhalten. Ueber die bezüglichen Versuche wird Hr. Dr. Storch später berichten.

Unsere Ansicht von den Ursachen der Stereoisomerie der Oxime kann somit durch die Arbeit von Hantzsch und Kraft nicht beeinflusst werden, da uns bei Aufstellung unserer Hypothese analoge Fälle schon bekannt waren, und die Existenz derartiger Isomerien von unserer Theorie ebensowohl gefordert wird, wie von der Hantzsch-Werner'schen. Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind völlig analog wirkende Substanzen, und die Oxime und Hydrazone weisen in ihrem chemischen Verhalten so viele Aehnlichkeiten auf, dass man Erscheinungen, die man an einer dieser Körperklassen beoachtet hat, in den meisten Fällen bei der anderen wiederfinden wird.

Wir drücken also in Anlehnung an die von uns gebrauchten Oximformeln die Isomerie der Hydrazone durch die folgenden Formelbilder aus:



während Hantzsch und Werner die Formeln



gebrauchen.

Welche Formeln den Vorzug verdienen, ist zur Zeit noch nicht endgültig entschieden. Hantzsch führt zu Gunsten seiner Oximformeln an, dass dieselben den leichten Uebergang gewisser Oxime in Nitrile, sowie den verschiedenen Verlauf der Beckmann'schen Umlagerung bei stereoisomeren Oximen leichter zu erklären vermögen. Die Beckmann'sche Umlagerung in diesem Sinne verwerthen zu wollen, erscheint uns bedenklich, da der Verlauf dieser merkwürdigen Reaction noch völlig in Dunkel gehüllt ist. Was die Wasserabspaltung aus den Oximen anlangt, so findet dieselbe in den Hantzsch'schen Formeln vielleicht einen augenfälligeren Ausdruck, doch scheint uns die Erklärung dieses Vorgangs auch nach unseren Formeln ebenso wenig Schwierigkeiten zu bieten, da die beiden an der Wasserbildung betheiligten Wasserstoffatome auch in unseren Formeln einander besonders genähert sind.

Unsere Formeln dagegen wollen die Thatsache erklären, dass die fraglichen Isomerieerscheinungen bis jetzt mit Sicherheit nur bei solchen Stickstoffderivaten beobachtet worden sind, in denen der eigenartige und analoge Charakter des Hydroxylamins und des Phenylhydrazins zum Ausdruck kommt.

Wir haben aber auch schon früher betont, dass man die Möglichkeit einer allfälligen Entdeckung analoger Isomerien bei andersartiger Stickstoffverbindungen, z. B. bei Anilen, bisher noch nicht für ausgeschlossen erklären kann. Aus diesem Grunde sind früher derartige Substanzen im hiesigen Laboratorium dargestellt und untersucht worden, doch sind wir hierbei Isomerien nicht begegnet.

Hantzsch und Kraft glauben indessen jetzt Anzeichen für das Bestehen derartiger Isomerien beobachtet zu haben. Sowohl bei der Darstellung des *p*-Methoxylbenzophenon-*p*-toluidin,

$$CH_3O\,.\,\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C = N\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3,$$

wie noch mehr bei der Untersuchung der *p*-Methoxylbenzophenon-*p*-amidobenzoësäure,

$$CH_3O\,.\,\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C = N\,.\,C_6H_4\,.\,CO_2H,$$

haben sie Beobachtungen gemacht, welche ihnen die Existenz isomerer Modificationen dieser Verbindungen möglich erscheinen liessen. Indessen bedürfen diese Verhältnisse, wie die Verfasser selbst hervorheben, noch sehr der näheren Prüfung, denn bis jetzt ist es nicht gelungen, die vermutheten, labilen Modificationen wirklich zu isoliren und als solche zu charakterisiren. Vorläufig ist daher nach wie vor die Existenz derartiger stereochemisch isomerer Stickstoffverbindungen nur in den Reihen der Oxime und Hydrazone sicher nachgewiesen.

Fassen wir nochmals unsere Anschauungen in wenigen Worten zusammen, so vermögen wir in der Auffindung der isomeren Hydrazone des Anisylphenylketons nichts zu erblicken, was nach den von Fehrlin und Krause in unserem Laboratorium ausgeführten Arbeiten als principiell neu gelten könnte, am allerwenigsten etwas, wodurch unsere Ansicht über die Configuration stereoisomerer Oxime irgendwie beeinflusst werden könnte. Sollte es aber Hantzsch gelingen, nachzuweisen, dass die von ihm bisher nur aus Andeutungen vermuthungsweise gefolgerten Isomerien der erwähnten anilartigen Körper wirklich existiren, und dass sie — ihr Bestehen vorausgesetzt — auf stereochemischer Ursache beruhen, dann würde damit die Sonderstellung der Oxime und Hydrazone in Wegfall kommen. Ob diese Vermuthung Hantzsch' zur Wirklichkeit werden wird, lässt sich zur Zeit nicht ermessen; sollte dieser Fall aber eintreten, so werden wir die Ersten sein, unseren hochverehrten Gegner zu einem so bedeutungsvollen Funde zu beglückwünschen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

869. C. Stoehr und M. Wagner: Ueber $\beta\beta$-Dimethyldipyridyl.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 31. December.)

In ähnlicher Weise wie das Methylpyridin der α-Reihe[1]) haben wir auch das β-Methylpyridin mittelst metallischen Natriums in das $\beta\beta$-Dimethyldipyridyl übergeführt. Die Umwandlung vollzieht sich auch hier schon in der Kälte und während einer Einwirkungsdauer von etwa acht Tagen. Wird dieselbe auch auf mehrere Monate ausgedehnt, so ist das Resultat weder qualitativ noch quantitativ ein wesentlich verschiedenes. Im Unterschiede zum α-Methylpyridin wirkt das Natrium rascher und energischer auf das Isomere der β-Reihe ein, doch verwandelt sich das Ganze nicht in ein trocknes, pulveriges Product schliesslich wie dort, sondern in eine dunkelgefärbte zähflüssige Masse, in welcher unangegriffene Theile des Metalles eingeschlossen bleiben. Dies Reactionsproduct kann ohne jegliche Explosionsgefahr in Wasser eingetragen werden und man erhält dann eine auf der alkalischen Lauge schwimmende Oelschicht, deren weitere Verarbeitung nach dem Trocknen für sich oder in ätherischer Lösung über festem Kalihydrat am vortheilhaftesten bewerkstelligt wird durch fractionirte Destillation. Man gewinnt zunächst — bis ca. 170° — gegen die Hälfte der angewandten Pyridinbase unverändert zurück, dann aber steigt das Thermometer ziemlich schnell über 200° und von 250° bis gegen 300° destillirt ein blassgelbes Oel, in welchem sich beim Stehen rasch Krystalle ausscheiden, oft in so reichlicher Menge, dass sie die ganze Flüssigkeit erstarren machen. Diese krystallinische Abscheidung, das $\beta\beta$-Dimethyldipyridyl, wird am besten isolirt durch Behandeln mit wenig alkohol- und wasserfreiem Aether, der in der Kälte die flüssig gebliebenen Antheile leicht löst, die festen Antheile dagegen als blendend weisse Krystallmasse hinterlässt.

Das $\beta\beta$-Dimethyldipyridyl ist im Gegensatze zum $\alpha\alpha$-Dimethyldipyridyl in Wasser auch beim Erhitzen schwer löslich und scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung beim Abkühlen ziemlich rasch wieder in kleinen, glänzenden Krystallen aus. Benzol und namentlich Alkohol lösen die Base leicht. Aus der alkoholischen, mit Wasser versetzten Lösung krystallisirt sie am schönsten in grossen, glänzenden, vierseitigen Tafeln ohne Krystallwasser. Ein gutes Krystallisationsmittel ist auch das Ligroïn. Die wässrige Lösung des $\beta\beta$-Dimethyldipyridyls reagirt kaum alkalisch. Mit Wasserdämpfen ist die Base nur wenig flüchtig. Die trockene Substanz sublimirt leicht schon bei ca. 100° in farblosen, vierseitigen Täfelchen. Schmelzpunkt 125°.

---

[1]) Heuser und Stoehr, Journ. f. prakt. Chemie 42, 430; 44, 404.

	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$	Gefunden
C	78.26	77.75 pCt.
H	6.52	6.78 »

Aus der wässrigen Lösung ihres Chlorhydrates scheidet sich di Base auf Zusatz von Alkali in Form feiner Oeltröpfchen ab, welch die Flüssigkeit milchig trüben, rasch indess in festen krystallinische Zustand übergehen. Ferrocyankalium ist kein charakteristisches Re agens für den Körper, so wenig als für das $\alpha\alpha$-Dimethyldipyridyl Mit Brom entsteht ein in Wasser schwerlösliches Bromid.

In seinen Salzen erweist sich das $\beta\beta$-Dimethyldipyridyl al eine zweisäurige Base. Die Salze mit Mineralsäuren lösen sich seh leicht in Wasser, von den Doppelsalzen sind viele schwer löslich und zeigen grosses Krystallisationsvermögen.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl$, ist in Wasser sehr leicht löslich, schwer löslich in Alkohol. Leitet man trockene gasförmige Salzsäure in eine Lösung der Base in absolutem Alkohol, so scheidet sich das salzsaure Salz ab in Form von kleinen, glänzenden Krystallen, die beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern leicht und ohne jeglichen Rückstand sublimiren.

	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl$	Gefunden
Cl	27.57	27.41 pCt.

Das Platinsalz, $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl + PtCl_4$, krystallisirt stets wasserfrei und ist in Wasser sehr schwer löslich.

	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$	Gefunden
Pt	32.78	33.04 pCt.

Das Quecksilbersalz, $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl + 4HgCl_2$, ist in reinem Wasser auch in der Siedehitze fast unlöslich, dagegen löst es sich in salzsäurehaltigem Wasser beim Erhitzen leicht und krystallisirt daraus beim Abkühlen in breiten, glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 221—222°.

	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl + 4HgCl_2$	Gefunden
Hg	59.70	59.80 pCt.

Das Pikrat, $C_{12}H_{12}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, ist gleichfalls in kaltem Wasser fast unlöslich und scheidet sich aus seiner heissen, wässrigen Lösung in centimeterlangen, glänzenden, gelben Nadeln ab, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$	Gefunden
C	44.85	45.08 pCt.
H	2.80	3.36 »

Auch mit Silbernitrat bildet die Base eine in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliche Verbindung gleich dem β-Methylpyridin selbst.

Das $\beta\beta$-Dimethyldipyridyl verbindet sich auch leicht mit Halogenalkylen und zwar mit 2 Molekülen derselben zu Ammoniumsalzen.

Das Jodmethylat, $C_{12}H_{12}N_2 . 2CH_3J$, entsteht aus der Base und Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer dagegen löslich in Alkohol. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt es beim Abkühlen ziemlich vollständig wieder aus in glänzenden, gelblichen Nadeln, die in höherer Temperatur ohne zu schmelzen sich allmählich unter Verkohlung zersetzen.

Ber. für $C_{12}H_{12}N_2 . 2CH_3J$		Gefunden
J	54.04	53.95 pCt.

Mit Jodcadmium bildet das Jodmethylat ein schwer lösliches, schön krystallisirendes Jodcadmiumdoppelsalz.

870. Victor Meyer: Beiträge zur Kenntniss des Knallgases.

(Eingegangen am 28. December.)

Im Laufe der Untersuchungen über die langsame Verbrennung von Gasgemischen, über welche Dr. A. Krause und ich (Ann. Chem. Pharm. 263, 85) in einer ersten Publication vor einiger Zeit in Liebig's Annalen berichteten, während die zweite abschliessende Abhandlung von P. Askenasy und mir sich gegenwärtig im Drucke befindet, wurde eine Anzahl Beobachtungen über das Knallgas gemacht, von denen einige, wie mir scheint, zur Charakterisirung dieses Gasgemisches in den Vorlesungen über unorganische Chemie experimentell vorgeführt werden sollten. Nachdem ich kürzlich im Laufe meiner Wintervorlesung Gelegenheit hatte, diese Versuche meinen Zuhörern zu demonstriren, scheint es mir angemessen, über die Ausführung derselben einige kurze Mittheilungen zu veröffentlichen, da manche dieser Experimente sich recht wohl in den Rahmen der üblichen Vorlesungsversuche einfügen lassen.

Bisher pflegte ich, ähnlich wie wohl die meisten Lehrer der Experimentalchemie, zur Charakterisirung des Knallgases die folgenden Versuche auszuführen:

1. Mit Knallgas gefüllte Seifenblasen werden zur Explosion gebracht;
2. ein starkwandiger Cylinder von 25 cm Höhe, 3.5 cm Weite und 7 mm Wandstärke wird mit Knallgas gefüllt, mit einem

dicken Stück Pappe, das ein Loch von 15 mm Durchmesse hat, bedeckt und dem Loche eine Flamme genähert. Unte heftiger Explosion wird das Pappstück zur Decke geschleudert

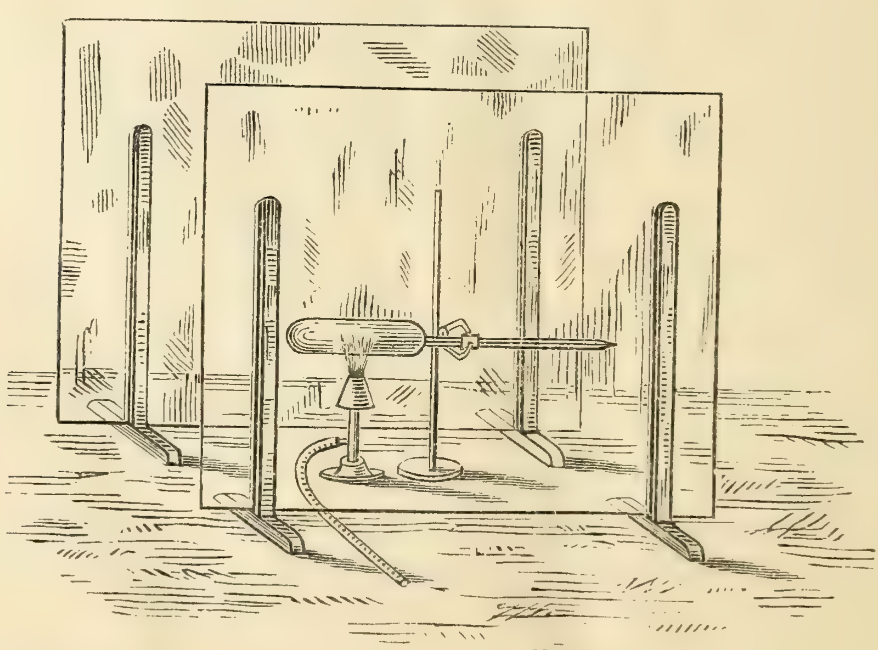
3. ein Kolben von 400 ccm Inhalt, welcher mit Knallgas gefüllt ist und in welchem sich, mittelst Gummistopfen luftdich eingepasst, ein Funkenzünder befindet, wird unter einen schützenden Drahtgehäuse dem Inductionsfunken ausgesetz und zerschmettert;
4. Knallgas wird über Quecksilber abgesperrt, mittelst Kügelcher aus Eisendraht und Platinmohr behandelt und so ohne Entflammung in Wasser verwandelt.

Diese Versuche, welchen wohl mancher Experimentator noch diesen oder jenen ähnlichen anfügt, geben ohne Zweifel von einigen Eigenthümlichkeiten des Knallgases ein recht anschauliches Bild, während sie ebenso viele derselben, die freilich zum Theil bisher wenig beachtet oder ganz unbekannt waren, unbeleuchtet lassen.

Von Interesse erscheint es zunächst, zu zeigen, wie sich Knallgas, welches in einer zugeschmolzenen Glaskugel abgeschlossen ist, beim Erhitzen verhält. Wie ich a. a. O. mitgetheilt habe, zeigt dasselbe unter solchen Umständen ein bei verschiedenen Versuchen sehr verschiedenartiges Verhalten. Zur Illustration desselben stelle ich folgende Versuche an:

Eine längliche Birne von der in der beifolgenden Fig. 1 abgebildeten Gestalt wird mit Knallgas gefüllt. Die Birne ist 9 cm lang,

Fig. 1.



3 cm weit und ist aus mässig starkem Glase gefertigt. Das angesetzte enge Rohr hat eine Länge von 22 cm und einen Durchmesser von 2 mm. Um dasselbe mit Knallgas gefüllt zuschmelzen zu können,

wird, nachdem die Füllung mittelst einer in die Kugel geführten Capillarröhre bewirkt ist, das Ende des Stieles bis auf eine Länge von einigen Centimetern mit einer im Munde gehaltenen Capillare ausgesaugt und dadurch mit Luft gefüllt. Nun kann das Zuschmelzen, da die Spitze der engen Röhre kein Knallgas mehr enthält, bei raschem Operiren leicht bewirkt werden. Die Explosion wird, wie stets in ähnlichen Fällen, zwischen 2 Glasscheiben ausgeführt, welche sowohl den Experimentator, wie das Auditorium gegen umhergeschleuderte Splitter völlig sichern. Die Röhre wird, am Stiel durch eine Klammer gehalten, horizontal eingespannt. Wird dieselbe nun mit einer Bunsen-schen Flamme erhitzt, so ist es zunächst in hohem Maasse überraschend, zu sehen, wie ausserordentlich lange und stark man erhitzen muss, bis Explosion stattfindet. Das Eintreten derselben fällt zusammen mit dem Erweichen des Glases und starker Gelbfärbung der Flamme durch verdampfende Glasbestandtheile. Der Erfolg ist entweder Zerschmetterung des Gefässes unter starkem Knall, häufig aber Lichterscheinung und mässiger Knall ohne Verletzung des Gefässes, welches nur an der erhitzten Stelle entweder ausgebaucht oder eingesogen (!) wird. Die letztere Erscheinung findet statt, wenn das bei der Explosion gebildete Wasser sich rasch kondensirt und dadurch ein Vacuum im Innern der nur an einer Stelle stark erhitzten Röhre entsteht. — Welches aber auch der Verlauf der Explosion ist, eins tritt jedesmal ein: die Spitze des Stiels wird durch die Explosionswellen abgeschleudert.

Da der Stiel im Uebrigen in jedem Falle unverletzt bleibt, so kann man sich von dieser Erscheinung bei jeder der Verlaufsarten des Versuchs leicht überzeugen. — Ueberraschend wirkte auf mich, als ich sie zum ersten Male beobachtete, die Erscheinung des Einsaugens an der erhitzten Glasröhre im Momente der Explosion. Will man diese eigenthümliche Erscheinung sicher hervorrufen, so wähle man eine starkwandige Glasröhre (Wandstärke ca. 1.5 mm) und bewirke das Erhitzen des Knallgases zunächst durch längeres Bestreichen der Röhre mit einer grossen Bunsen'schen Flamme, erst dann durch Erhitzen einer Stelle mittelst der darunter gestellten Flamme. Während des Bestreichens mit der Flamme hat sich dann schon ein Theil des Knallgases zu Wasser verbunden und condensirt, und das explodirende Knallgas befindet sich daher unter vermindertem Druck. Eine starke Einbiegung des Glasrohres an der erhitzten Stelle ist dann jedesmal die Folge.

Wird statt der starkwandigen Birne eine dünnwandige Kugel von 3.8 cm Durchmesser angewandt, so findet meist Knall und Explosion, zuweilen aber auch hier nur Aufbauchung oder Einsaugung der Wandung statt. Auch bei diesem Versuch wird fast regelmässig die Spitze des Stiels abgeschleudert.

Nachdem durch die beschriebenen Experimente das Verhalten des Knallgases beim Erhitzen in zugeschmolzenen Gefässen erläutert, ist es wünschenswerth zu zeigen, dass das Verhalten durch die Anwesenheit einer kleinen Menge Platindraht völlig modificirt wird. Zu diesem Zwecke bringt man in eine, in zwei Capillarstiele ausmündende Glasröhre (Fig. 2), vor dem Ansetzen der Capillaren, etwas

Fig. 2.

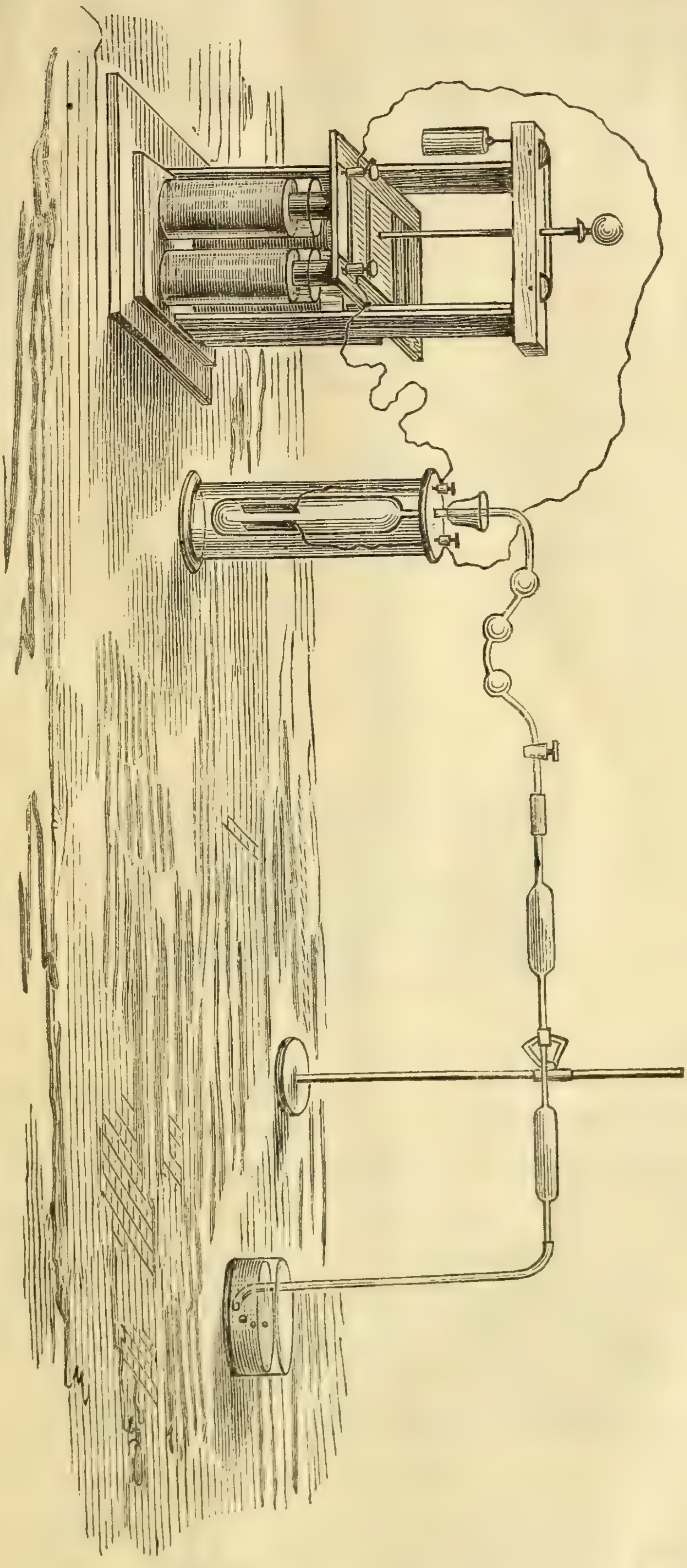


feinen Platindraht von solcher Stärke, dass 1 dcm davon 0.066 g wiegt. Die Röhre wird mit Knallgas gefüllt, beide Capillaren zugeschmolzen und nun durch Bestreichen mit einer Bunsen'schen Flamme erhitzt. Nach ganz mässiger Erwärmung, welche weit unter der Erweichungs-Temperatur des Glases und der Gelbfärbung der Flamme liegt, erglüht plötzlich der Platindraht, eine Flamme durchzuckt das Innere des Rohres und unter kaum hörbarer Explosion ist das Knallgas in Wasser verwandelt.

Gewiss wird es jeden Zuhörer interessiren, sich von der eigenartigen Erscheinung zu überzeugen, welche Krause und ich (l. c.) konstatirt haben, dass man Gefässe, welche mit völlig reinem (also nicht, wie vorher, mit etwas Luft versetztem) Knallgas gefüllt sind, leicht und sicher zuschmelzen, und dass man die mit Knallgas gefüllten Capillaren vor der Lampe biegen und in jede beliebige Form bringen kann, wenn die capillaren Stiele einen Durchmesser von nicht über $^1/_3$ mm haben. Um diese Demonstration mit einem weiteren instructiven Versuch zu verbinden, leitet man durch 2 mit capillaren Stielen versehene und mittelst Capillaren verbundene Gefässe (Fig. 3) einen Strom Knallgas, bis das am Ende austretende Gas, in Seifenblasen entzündet, heftige Explosion erzeugt und schmilzt darauf mit der Stichflamme des Gebläses die beiden Enden der Capillaren zu. Dann kann man durch Erhitzen im Gebläse das Verbindungsstück der Capillare erweichen und nach langsamem Ausziehen abschmelzen. Die Stiele der erwählten Kugeln werden dann in der Gebläseflamme erweicht und zu Haken umgebogen. Alle diese gefährlich erscheinenden Versuche können sicher und mit aller Ruhe ausgeführt werden. Zweckmässig ist es immerhin, sie hinter einer Glasscheibe und mit behandschuhten Händen sowie durch Brille geschützten Augen auszuführen. Ich empfehle diese Vorsicht, obwohl ich niemals in die Lage kam, sie wirklich nothwendig zu finden. — Mit den so hergerichteten Kugeln kann man nun zeigen, dass Knallgas sich beim Erhitzen unter seine Entzündungstemperatur langsam und allmählich

zu Wasser verbindet. Die Kugeln werden mittelst der aus den Capillaren erzeugten Haken in einen, mit kochendem Phosphorpenta-

Fig. 3.

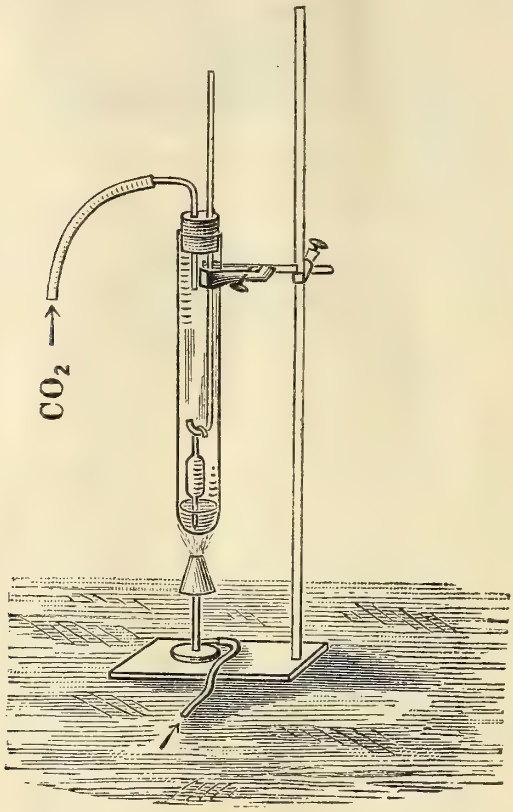


sulfid erfüllten Mantel gehängt (Fig. 4) und darin 1—2 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten und Herausnehmen (für die letztere Operation ist die von Krause und mir [1]) beschriebene Vorsichtsmaassregel

[1]) Ann. Chem. Pharm. 264, 85.

anzuwenden) werden die Kugeln mit Kalilauge abgewaschen, um si von anhängendem Phosphorsulfid zu säubern, unter Wasser getauch und es wird die eine, zuvor angefeilte Spitze abgekniffen. Das ein dringende Wasser giebt ein Maass für die gebildete Wassermenge an welche, wie in der citirten Abhandlung beschrieben, bei gleichartige und gleich langer Erhitzung eine innerhalb sehr weiter Grenzen schwankende ist.

Fig. 4.

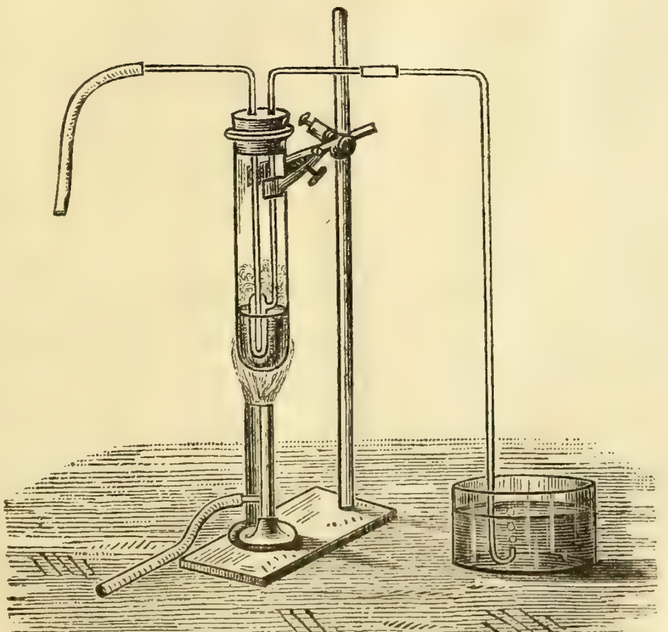


Wie ich loc. cit. mitgetheilt habe, liegt die Explosionstemperatur des in Gefässe eingeschlossenen, also unter erhöhtem Drucke befindlichen Knallgases zwischen den Siedepunkten des Phosphorpentasulfids und demjenigen des Zinnchlorürs (518° bezw. 606°). Das Eintreten der Reaction beim Erhitzen auf 606° lässt sich — freilich in einer Vorlesung nur, wenn ein vorzüglicher Abzug zur Verfügung steht — demonstriren, wenn man eine mit 2 mm weitem Ansatzrohr versehene und zugeschmolzene Kugel, die mit Knallgas gefüllt ist, am Stiele mit der behandschuhten Hand fasst und in sehr heftig kochendes Zinnchlorür einführt. Die Explosion verläuft unter Feuererscheinung, fast ohne Knall und völlig gefahrlos; auch hier wird zuweilen die Spitze des Stiels abgeschleudert, die Kugel aber nicht verletzt. — Zum Gelingen dieses Versuches ist es nothwendig, dass das Zinnchlorür sich in äusserst heftigem Kochen befindet. Solches kann man sicher erreichen, wenn man dasselbe in einen dünnwandigen Tiegel aus Eisenblech — wie sie für viele chemische Zwecke nützlich sind

und von C. Desaga in Heidelberg in allen Grössen vorräthig gehalten werden — bringt, diesen mit einem Fünfzehn-Brenner und ausserdem noch mit der Stichflamme der Gebläselampe erhitzt. Die dabei entwickelten lästigen Zinnchlorürdämpfe können nur von einem sehr gut ziehenden Abzuge einigermaassen bewältigt werden. Lässt man das Gebläse fort, so siedet das Zinnchlorür zwar ebenfalls, aber nicht heftig genug, um die durch das Einführen der Kugel hervorgebrachte Abkühlung unschädlich zu machen, und die Explosion tritt daher in solchem Falle nicht, oder jedenfalls nicht sicher ein.

Nachdem über diesen Versuch berichtet, eventuell nachdem derselbe angestellt worden, wird es den Zuhörer interessiren, sich zu überzeugen, dass die Explosionstemperatur des nicht eingeschlossenen, sondern frei strömenden Knallgases keineswegs bei 606°, sondern erheblich höher liegt — bei den bezüglichen Angaben von Mallard und Le Chatelier ist, wie in meiner zweiten Abhandlung erörtert, ohne Zweifel die ungenaue Temperaturschätzung die Ursache für die entgegenstehende Angabe. — Man bringt ein Gefässchen mit Zu- und Ableitungsrohr (Figur 5) in ein weiteres Reagensrohr mit

Fig. 5.



siedendem Zinnchlorür und leitet elektrolytisch entwickeltes Knallgas durch dasselbe. Um gegen jeden Unfall gesichert zu sein, wird das Zuleitungsrohr aus einer der hier stets benutzten engen Capillaren gefertigt, welche das Zurückschlagen einer allfällig eintretenden (mir aber niemals vorgekommenen und wahrscheinlich hierbei ganz aus-

geschlossenen) Explosion unmöglich machen würde. Das aus dem Gefässchen austretende Knallgas wird in Seifenwasser geleitet und die dort gebildeten Blasen können von Zeit zu Zeit entzündet werden, um die Anwesenheit des heftig explosiven Gasgemisches zu demonstriren. Ist bei den Versuchen das Zimmer nur mässig erhellt (völlige Dunkelheit ist durchaus unnöthig), so wird der, mit diesen Erscheinungen nicht Vertraute, nicht wenig überrascht sein, das Erhitzungsrohr in deutlicher Kirschrothgluth leuchten zu sehen, während das Knallgas ohne Detonation, ja selbst ohne erhebliche Wasserbildung, dasselbe langsam durchströmt. Um unzweideutig zu beweisen, dass bei diesen Versuchen das Knallgas im Zinnchlorür bei genau derselben Temperatur nicht explodirt, bei welcher es, wenn in eine Kugel eingeschmolzen, mit Feuererscheinung detonirt, habe ich diesen Versuch ebenfalls in dem vorher erwähnten Eisentiegel angestellt. Das Zinnchlorür wurde dabei, wie beschrieben, mittelst Fünfzehn-Brenners und Gebläseflamme in das heftigste Kochen versetzt, so dass in wenigen Minuten die Hälfte desselben verdampfte. Auch hier durchströmte das Knallgas den glühenden Apparat völlig unbehelligt, obwohl das Glas bei der Erhitzung so weich wurde, dass die Anfangs parallel stehenden Capillaren sich ziemlich stark verbogen und einen spitzen Winkel mit einander bildeten. Das glühende Glasgefäss selbst bleibt dabei übrigens stets ohne jede Deformation. — Diese Versuche zeigen deutlich, welchen Einfluss unter gewissen Umständen scheinbar geringfügige Bedingungen auf den Verlauf und das Zustandekommen chemischer Reactionen ausüben.

Dass bei noch höherer Temperatur — in siedendem Chlorzink — auch frei strömendes Knallgas explodirt, wird demnächst in einer besonderen Abhandlung gezeigt werden.

In Bezug auf den Einfluss der Gefässwände und die katalytische Wirkung fremder Stoffe, welche zuweilen bei langsamen Verbrennungen eine wesentliche Rolle spielen, ist der folgende Versuch von Interesse: Wie Krause und ich gezeigt haben, findet die Wasserbildung aus Knallgas in zugeschmolzenen Gefässen noch nicht bei 305° (Diphenylamindampf) statt; die ersten Anfänge der hier noch äusserst langsam verlaufenden Reactionen zeigen sich bei 448° (Schwefeldampf), während eine relativ rasche Wasserbildung erst bei 518° (Phosphorpentasulfid) vor sich geht. Diese Angaben beziehen sich aber, wie in der zweiten Abhandlung von P. Askenasy und V. Meyer ausführlich behandelt, nur auf Versuche, welche in Glasgefässen angestellt sind. Wird das Gefässmaterial verändert, so treten völlig abweichende Erscheinungen ein.

Um dies zu beweisen, stellt man sich ein Gefäss mit zwei capillaren Zuleitungsröhren her, dessen innere Fläche stark versilbert ist.

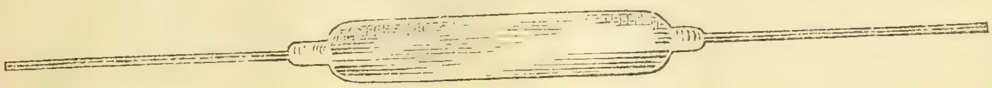
Die Herstellung eines solchen Gefässchens bietet keine Schwierigkeiten, wenn die Capillaren erst nach stattgefundener Versilberung angefügt werden. Das Gefäss erhält zunächst die in der beistehenden Figur 6

Fig. 6.



dargestellte Form. So wird es mit der Versilberungsflüssigkeit gefüllt, welche nach Bildung des spiegelnden Niederschlages ausgegossen und durch häufiges Nachspülen mit Wasser völlig entfernt wird. Das Gefäss wird nun getrocknet, die beiden engeren Röhren werden abgeschnitten und Capillaren angefügt, so dass die Gestalt nun die in der folgenden Figur 7 dargestellte wird.

Fig. 7.

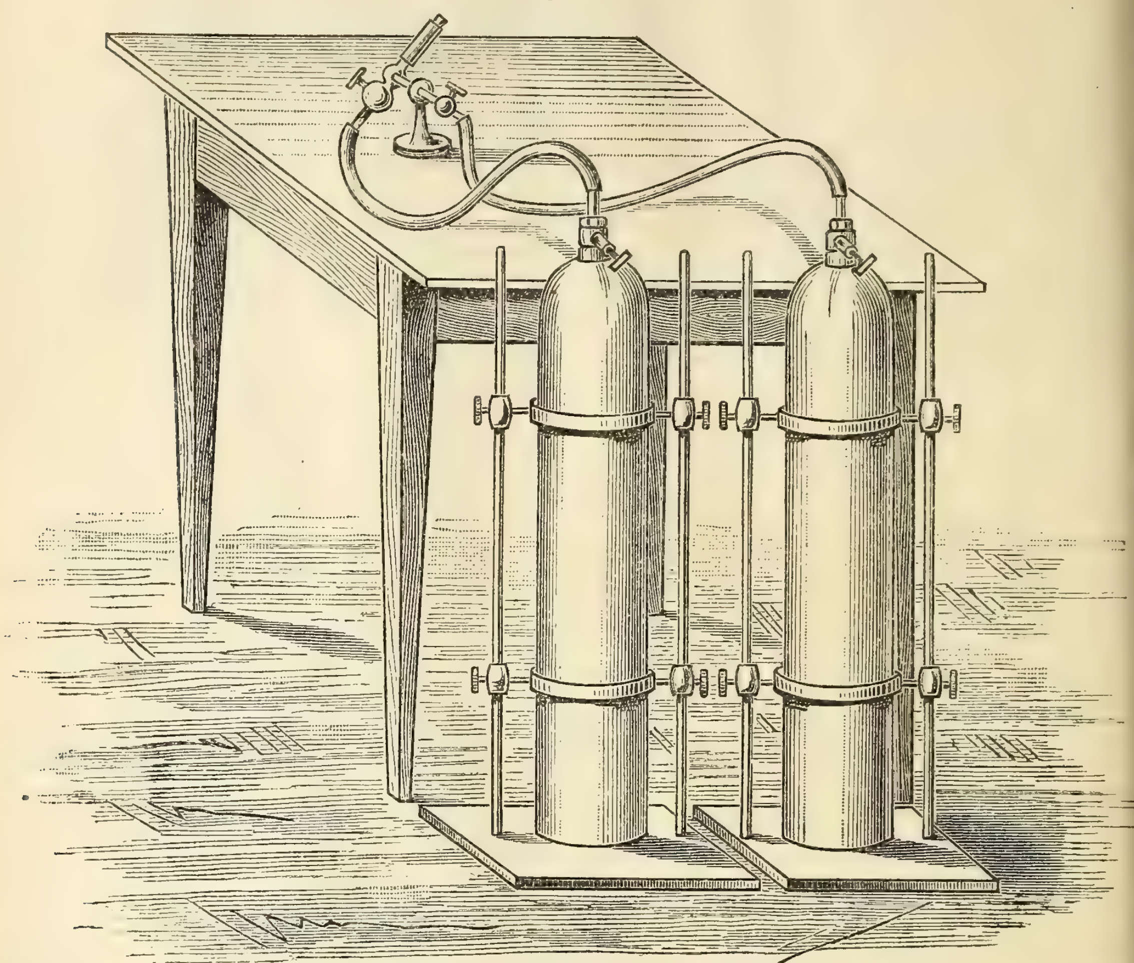


Das Gefäss wird mit Knallgas gefüllt und beiderseitig zugeschmolzen. Hängt man dasselbe in einen Dampfmantel mit siedendem Anilin, so werden in 2 Stunden sehr beträchtliche Mengen — zuweilen über 90 pCt. — des angewandten Knallgases zu Wasser verbunden, so dass beim Abkneifen einer Spitze des erkalteten Rohrs unter Wasser eine erhebliche Flüssigkeitsmenge eintritt. Stellt man genau den gleichen Versuch mit einem gläsernen, nicht versilberten Gefässe an, so kann man sich überzeugen, dass beim Erhitzen im Anilindampf keine Spur von Knallgas zu Wasser verbunden wird. —

Für die Speisung des Knallgasgebläses bediene ich mich, seit Bomben mit auf 100 Atmosphären comprimirten Sauerstoff und Wasserstoff im Handel sind, nach einem Vorschlage meines Vorlesungsassistenten Hrn. Dr. E. Knövenagel, ausschliesslich der, diesen Gefässen bequem zu entnehmenden Gase. Die Ausführung der Versuche ist so die denkbar einfachste und dieselben bedürfen kaum einer nennenswerthen Zeit zur Vorbereitung. Anstatt des, gewöhnlich ziemlich kleinen Daniel'schen Hahnes benutze ich die Glasbläserlampe des Laboratoriums und erhalte so, bei den reichlich zuströmenden Gasen, eine Knallgasflamme von beträchtlicher Grösse und Wirksamkeit. Man kann auf diese Weise eine ziemlich grosse Kalkplatte weissglühend machen und als Lichtquelle benutzen. Auch die übrigen, mit der Knallgasflamme gewöhnlich angestellten Versuche (Verbrennen und Schmelzen von Eisen, Schmelzen von Platin etc.) gestalten sich bei Anwendung einer so grossen Flamme besonders wirksam. — Die Anordnung des Apparates ergiebt sich aus der beistehenden Figur 8.

Comprimirter Sauerstoff dürfte jetzt wohl in vielen Laboratorien vorräthig gehalten und zu Elementaranalysen etc. verwandt werden, da er durch die chemische Fabrik von Th. Elkan in Berlin bezogen werden kann. Nicht minder bequem ist es natürlich, auch den Wasser-

Fig. 8.



stoff ausschliesslich aus derartigen Behältern zu entnehmen und die Wasserstoffentwickler allmählich in den Laboratorien entbehrlich zu machen. Meines Wissens wird indessen bisher comprimirter Wasserstoff in Deutschland noch nicht hergestellt — ich beziehe meinen Bedarf von der Firma John Orchard, London, 27 Hereford Road, Westbourne Grove. — Auch zur Chlorentwicklung bediene ich mich neuerdings, freilich vorläufig nur probeweise, einer Bombe, welche 5 Kilo flüssiges Chlor enthält, wie solche von der chem. Fabrik Rheinau bei Mannheim bezogen werden können.

Es wäre sehr erwünscht, wenn alle diese Gase, wenn möglich aber auch der Schwefelwasserstoff — dessen Herstellung aus Schwefeleisen, trotz zahlloser Verbesserungen der Entwickelungsapparate, noch immer eine Plage der Laboratorien bildet — in Zukunft ausschliesslich aus Bomben entnommen werden könnten, wie das schon jetzt, ausser für die genannten Gase, für Ammoniak, schweflige Säure, Kohlensäure etc. der Fall ist. Die Herstellung von Bomben mit comprimirtem Schwefelwasserstoff (zu deren Ge-

winnung gegenwärtig, wie ich glaube, Versuche im Grossen in Vorbereitung sind) dürfte gewiss keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bieten. Auch die Gefahr, dass durch eine eventuelle Zersetzung des Gases der Druck im Apparat nachträglich gesteigert werden möchte, wird sich vermeiden lassen, wenn man nicht mehr Schwefelwasserstoff in das Gefäss zwängt, als dass dasselbe, auch wenn gänzlich zersetzt und in Wasserstoff verwandelt, den vorgesehenen Druck ausübt. Freilich verflüssigter Schwefelwasserstoff, der eine sehr viel grössere Anreicherung in der Bombe gestatten würde, dürfte jedenfalls nur unter Beachtung der eben erwähnten Vorsicht angewandt werden, da eine Bombe, die ganz mit dieser Flüssigkeit gefüllt wäre, bei einer eventuellen Zersetzung zu Schwefel und Wasserstoffgas einem nicht zu bewältigenden Drucke ausgesetzt sein würde.

Meinen Assistenten Dr. E. Knövenagel und P. Askenasy sage ich für die mir bei diesen Versuchen geleistete wesentliche Hülfe meinen wärmsten Dank.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

671. Victor Meyer: Zur Kenntniss der aliphatischen Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 28. December.)

Als ich vor 20 Jahren in der Einwirkung des Silbernitrits auf Alkyljodüre ein Mittel fand, die damals noch unbekannten Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe darzustellen, habe ich natürlich auch versucht, die Reaction, welche sich in der Reihe der Paraffine als allgemein gültig erwiesen hatte, auf andere Körpergruppen auszudehnen, jedoch ohne Erfolg. Allyljodid, Jodessigäther, Jodbenzyl, Methylenjodid, Aethylenbromid und -jodid, Aethylenchlorojodid u. a. wurden der Einwirkung des Silbernitrits ausgesetzt. Es resultirten stickstoffhaltige Oele, welche mit halogenhaltigen Flüssigkeiten vermengt waren, die aber, da sie weder flüchtig noch krystallisirbar waren, auf keine Weise rein erhalten werden konnten.

Vor 3 Jahren habe ich gemeinschaftlich mit R. Demuth diese Versuche wieder aufgenommen und zunächst das aus Aethylenjodhydrin und Silbernitrit entstehende, sehr complexe Product einer

Reinigung unterzogen. Es gelang, durch Behandlung desselben mit Natriumäthylat das Salz $C_2H_3\begin{cases}OH\\Na\\NO_2\end{cases}$ rein darzustellen, aus welchem sich der Nitroäthylalkohol selbst, $\begin{matrix}CH_2-OH\\|\\CH_2-NO_2\end{matrix}$, ohne Schwierigkeiten isoliren liess.

Diese Beobachtung gab die Veranlassung, auch die übrigen, früher in Angriff genommenen Reactionen einer neuen Untersuchung zu unterziehen. Zunächst veranlasste ich Hrn. Keppler, das Trimethylenjodid mit Silbernitrit zu behandeln. Es resultirt ein gelbes, nicht flüchtiges, noch mit Jodverbindungen verunreinigtes Oel, aus welchem man durch Zusatz von Natriumäthylat in reichlicher Menge ein weisses, nach dem Trocknen sehr explosives Natriumsalz einer Nitroverbindung isoliren kann. Mit der näheren Untersuchung ist Hr. Keppler soeben beschäftigt, sowie mit dem Studium der Einwirkung von Silbernitrit auf Trimethylenbromid, welche erst in höherer Temperatur eintritt, aber dann ebenfalls zu einem Nitrokörper führt.

Weitere Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. P. Askenasy angestellt.

Jodmethylen giebt in ätherischer Lösung mit Silbernitrit ein Oel, aus welchem man auf Zusatz von Natriumäthylat ein explosives, weisses Salz gewinnt, dessen Zusammensetzung der Formel $C\begin{cases}H\\J\\Na\\NO_2\end{cases}$ entspricht.

Jodallyl, in derselben Weise behandelt, liefert ein heftig explodirendes Salz, $C_3H_4NaNO_2$. Beim Ansäuern erhält man das Nitropropylen als ein leicht bewegliches Oel, welches schon mit Aetherdämpfen flüchtig ist. Mit Diazobenzolsulfat giebt die Natriumverbindung einen prächtig krystallisirenden Azokörper von der Formel: $C_3H_4(NO_2)-N_2-C_6H_5$.

Aethylenbromid liefert beim längeren Kochen mit Silbernitrit ein Oel, das ebenfalls mit Natriumäthylat ein explosives Salz abscheidet. Die Formel des letzteren habe ich noch nicht sicher ermittelt. Auch dies Salz giebt mit Diazobenzolsulfat eine charakteristische Azoverbindung.

Diese Versuche zeigen, dass aus den einfachsten aliphatischen Halogenverbindungen leicht noch zahlreiche, bisher unbekannte Nitroverbindungen erhalten werden können, deren Auffindung mir früher nur darum nicht gelang, weil ich auf das einfache Mittel, die Rohproducte mit Natriumäthylat zu fällen, damals nicht verfiel.

Ich beabsichtige, das hier angedeutete Gebiet eingehender zu untersuchen, und hoffe demnächst ausführliche Mittheilungen zunächst über das Nitroallyl (Nitropropylen) folgen zu lassen.

Heidelberg. Universitätslaboratorinm.

672. Abraham Kronstein: Ueber neue Bildungsweisen des Tribromhydrins.

(Eingegangen am 28. December.)

Nach den Versuchen von A. W. v. Hofmann[1]), Caventou[2]), Städel[3]), Regnault[4]) u. A. bildet sich bei der Bromirung von Bromäthyl Aethylidenbromid, bei der Chlorirung des Chloräthyls Aethylidenchlorid. Man schloss hieraus, dass bei Fettkörpern das neu eintretende Hologenatom die Nähe der bereits vorhandenen suche. Dem gegenüber gab Linnemann[5]) an, dass Isopropylbromid, mit Brom behandelt, u. a. Tribromhydrin erzeugt, in welchem die drei Bromatome einander möglichst fern stehen. Er vermochte übrigens nicht, das Tribromhydrin rein zu erhalten.

Dieser eigenthümliche Gegensatz erregte den Wunsch, die Einwirkung des Broms auf andere Halogenderivate der Fettreihe näher zu studiren, um so mehr, als die Angabe Linnemann's mit Bezug auf die Synthese des Glycerins aus seinen Elementen von grosser Bedeutung ist. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer habe ich zunächst die Einwirkung von Brom auf Trimethylenbromid untersucht, um zu prüfen, ob hierbei Tribromhydrin oder ein Isomeres desselben entstehe. Aequivalente Mengen des Bromids und Brom wurden im geschlossenen Rohr 9 Stunden auf 120° C. erhitzt. Das erhaltene Product gab nach dem Waschen und dreimaliger Fractionirung ein schweres, farbloses Oel, das bei 219—222° constant und ohne Zersetzung siedet; es besitzt das spec. Gew. 2.44 bei 25° C. und erstarrte, nach geeigneter Reinigung, in Eis zu einer weissen Krystallmasse.

Die Analyse ergab:

0.63225 g Substanz liefern 1.282 g Bromsilber.

0.6740 g Substanz liefern 0.2214 g Kohlensäure und 0.1184 g Wasser.

---

[1]) Jahresbericht für 1860, 346.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 120, 322.

[3]) Zeitschr. f. Ch. 1871, 197.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 33, 312.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 136, 168.

	Ber. für $C_3H_5.Br_3$	Gefunden
C	12.72	12.50 pCt.
H	1.77	1.87 »
Br	85.5	86.10 »
	100.0.	

Sonach besitzt das Oel die Zusammensetzung sowie alle Eigenschaften des Tribromhydrins.

Nachdem ich diesen Versuch beendet hatte, stellte Hr. Prof. Victor Meyer in Gemeinschaft mit Hrn. Franz Müller die in der nachstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche an. Hierbei fanden dieselben u. a., dass die Bromirung der aliphatischen Bromide ganz glatt schon bei 100° vor sich geht, wenn man der Mischung der Bromide mit Brom Eisendraht zusetzt. Ich wiederholte daher meinen Versuch unter dieser Modification und fand, dass Trimethylenbromid bei Gegenwart von Eisendraht schon bei 100° fast quantitativ in das beschriebene Tribromid übergeht.

In genau derselben Weise habe ich darauf auch das Propylenbromid bromirt. Eine Mischung desselben mit Brom gab, bei Gegenwart von Eisendraht im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt, schon nach 2stündigem Erhitzen nahezu quantitativ Tribromhydrin, welches bei 219—222° C. siedete und beim Abkühlen zu einer prächtig weissen Krystallmasse erstarrte. — Mit der grössten Leichtigkeit erhält man auch reines Tribromhydrin durch Einwirkung von vier Atomen Brom und Eisen auf Brompropyl und Bromisopropyl. Die Reaction verläuft glatt und mit guter Ausbeute schon bei einstündigem Erhitzen im Wasserbade. Das Tribromhydrin wird nach zweimaliger Rectification constant siedend erhalten und erstarrt in Eis leicht zu einer weissen Krystallmasse.

Ich beabsichtige auch vierfach und höher gebromte, symmetrisch substituirte Kohlenwasserstoffe in derselben Weise darzustellen und in die entsprechenden mehratomigen Alkohole umzuwandeln.

Bei dieser Gelegenheit sei eine Bemerkung über die Gewinnung von Tribromhydrin gestattet. Nach den Angaben der Lehrbücher (Beilstein[1]); Levy[2]) erste Auflage, in der zweiten Auflage ist das Präparat ganz weggelassen) soll man das Präparat aus Jodallyl und Brom bereiten, welches Verfahren eine äusserst langwierige und umständliche Reinigung zur völligen Zerstörung der beigemengten Jodverbindungen erfordert. Mit grösster Leichtigkeit gewinnt man das

[1]) Band I S. 194.

[2]) Anleitung zur Darstellung org. Präparate (I. Auflage) S. 64.

Tribromhydrin aber im Zustande chemischer Reinheit aus Bromallyl und Brom. Dass hierbei Tribromhydrin entsteht, ist zuerst von Tollens gelegentlich angegeben worden. Diese Bildungsweise ist indessen die beste, rasch und sicher zum Ziele führende Darstellungsmethode.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

673. Victor Meyer und Franz Müller: Beobachtungen über Substitution in der aliphatischen Reihe.

(Eingegangen am 28. December.)

In einer systematisch und mit grosser Consequenz durchgeführten Untersuchung über den Gang der Chlorirung und Bromirung des Chloräthyls hat Städel[1]) u. a. den Nachweis geführt, dass bei der Einwirkung von Chlor auf das Chlorid keine Spur von Aethylenchlorid entsteht. Als einziges Product der Monochlorirung erkannte er vielmehr das Aethylidenchlorid während er, wie er wiederholt hervorhebt, selbst bei Verarbeitung von 5000 g Substanz, keine Spur des Isomeren erhielt. — Geuther[2]) erhielt bei dem gleichen Versuche Spuren von Aethylenchlorid, schrieb aber dessen Entstehung einer Verunreinigung des angewandten Chloräthyls zu, welcher Ansicht auch Städel sich anschloss. Dies Resultat stand im Einklang mit der bekannten Thatsache, dass die Fettsäuren bei der Chlorirung und Bromirung ausschliesslich α-Derivate liefern, welches neuerdings noch durch die Untersuchung über die Trimethylessigsäure erweitert worden ist, welche Reformatzky[3]) auf Veranlassung des einen von uns im hiesigen Laboratorium ausführte. Dieser Forscher zeigte, dass es unmöglich ist, die Trimethylessigsäure, welche überhaupt kein α-Wasserstoffatom enthält, zu bromiren, dass sie entweder gar nicht angegriffen oder aber unter Abspaltung von Kohlensäure in gebromte Kohlenwasserstoffe übergeführt wird.

Aus all' dem hat man den Schluss gezogen, dass in der gesättigten Reihe ein durch Substitution neu eingeführtes Halogenatom die Nähe der bereits vorhandenen negativen Atome oder Gruppen sucht. Von diesem Schlusse ist man auch dadurch nicht abgebracht worden, dass

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 195, 182 und Zeitschr. für Chemie 1871, 197.

[2]) Jahresber. 1870, 136. Zeitschr. für Chemie 1871, 147.

[3]) Diese Berichte XXIII, 1594.

Tawildarow[1]), welcher Bromäthyl 15 bis 20 Stunden bei 20 mit Brom behandelte, neben Aethylidenbromid und höher gebromt Producten auch das Auftreten von Aethylenbromid beobachte Die mehrfachen Angaben Linnemann's u. A. nach welchen b Bromirung von Homologen des Bromäthyls Körper vom Typus d Aethylenbromides entstehen, sind wenig beachtet oder direct ang zweifelt worden und z. B. in Beilstein's Lehrbuch sämmtlich m beigefügtem Fragezeichen aufgeführt. Mit Bezug auf die Angal Tawildarow's nahm man wohl an, dass bei einer, in so hoh Temperatur vor sich gehenden Reaction Abspaltung und Wiederan lagerung von Bromwasserstoff möglich ist, und man wird kaum fel gehen, wenn man voraussetzt, dass bei Bromirungen aliphatisch Halogenverbindungen in hoher Temperatur aus diesem Grund meist Gemische von Isomeren entstehen werden. Ein Schluss, welche das Eingangs erwähnte Gesetz hinfällig machen könnte, wäre hierau nicht zu ziehen, da es sich hier offenbar um secundäre Reactione handelt.

Unter diesen Umständen musste die folgende Beobachtung Ueber raschung hervorrufen: Auf Veranlassung des einen von uns liess Her Kronstein vor Kurzem Brom auf Trimethylenbromid ein wirken und erhielt dabei einen Körper, der in Zusammensetzung un Siedepunkt völlig mit dem Tribromhydrin übereinstimmte un sich mit diesem identisch erwies. Wie ist es nun mit dem erwähnte Gesetze zu vereinbaren, dass sich aus

$$\begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Br \end{array} \quad \text{bei der Bromirung} \quad \begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2Br \end{array}$$

bildet, während doch die Bildung von

$$\begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHBr_2 \end{array}$$

zu erwarten gewesen wäre?

Von dieser Erwägung geleitet, haben wir die Einwirkung von Brom auf Aethylbromid bei viel niedrigerer Temperatur, als sie Tawildarow angewandt hat, untersucht. Beide Agentien wirken, bei Wasserbadtemperatur im geschlossenen Rohr erhitzt, allein nicht auf einander ein, wohl aber fanden wir, dass sie bei Gegenwart eines

[1]) Ann. Chem. Pharm. 176, 12.

alogenüberträgers im Wasserbade reagiren. Als solchen benutzten ir Eisendraht. 1 Molekül Aethylbromid und 1 Molekül Brom urden mit diesem Ueberträger in eine Röhre eingeschmolzen und ne Stunde im Wasserbade erwärmt. Nach dem Oeffnen entwichen tröme von Bromwasserstoff und das Bromäthyl war, abgesehen von nem sehr geringen Antheil, welcher unangegriffen war, glatt nd ohne Nebenproducte in Aethylenbromid verwandelt. as Thermometer steigt, ohne an irgend einer Stelle auch nur ir einen Augenblick stehen zu bleiben, rasch von 40° auf 130° und unmehr geht die ganze Menge constant bei 130—131° über. Diese weist sich als reines Aethylenbromid. Der Siedepunkt des ethylidenbromids liegt bei 114° C. In ganz analoger Weise veruft die Reaction von Chlor auf Chloräthyl, wenn sie bei Gegenart eines Chlorüberträgers eingeleitet wird. Durch Erhitzen äquialenter Mengen von Chloräthyl und Antimonpentachlorid im gechlossenen Rohr im Wasserbade erhielten wir neben unangegriffenem hloräthyl reichliche Mengen eines constant bei 82° siedenden Oels, elches sich als Aethylenchlorid erwies. Auch hier ist dies das inzig nachweisbare oder wenigstens in grösserer Menge gebildete roduct. Bei der Destillation des gewaschenen und getrockneten eactionsproductes beginnt das Sieden schon bei der leisesten Erärmung, da stets etwas unverändertes Chloräthyl vorhanden ist, ann steigt das Thermometer sehr rasch und ohne irgend welches tehenbleiben auf den Siedepunkt des Aethylenchlorids, um bei iesem unverrückbar zu bleiben, bis der letzte Tropfen Flüssigkeit bergegangen ist. Ueber den Punkt, bei welchem das Aethylidenhlorid siedet — 58° — geht das Quecksilber ohne jede Unterbrechung es raschen Steigens hinaus. Wenn Städel als einziges Product ieser Reaction Aethylidenchlorid erhielt, so entsteht dem gegeniber unter den Bedingungen unserer Versuche nur dessen Isomeres. Freilich können wir, da wir nicht, wie Städel, mit Kilogrammen rbeiteten, nicht behaupten, dass beim Verarbeiten sehr grosser Mengen icht vielleicht Spuren des Isomeren nachweisbar sein würden. Allein wir legen hierauf zunächst keinen Werth und begnügen uns zu constatiren, dass beim Arbeiten mit kleineren Mengen — ca. 50 g Aethylchlorid — das symmetrische Bichlorid das einzig nachweisbare Reactionsproduct ist, und dass also, falls ein isomeres entstehen sollte, dies jedenfalls nur in einer, gegenüber derjenigen des Hauptproducts verschwindend kleinen Menge auftreten könnte.

Die beschriebenen Versuche laden nach vielen Richtungen zu weiterer Fortsetzung ein. Zunächst beweisen sie, dass, je nach den Versuchsbedingungen, die neu eintretenden Halogenatome die Nähe der schon vorhandenen entweder aufsuchen oder fliehen, und dass also von einem allgemein gültigen Gesetze über den Eintritt derselben,

so wie es bisher geschah, nicht mehr gesprochen werden kann. G[e]boten erscheint es daher, auch die Homologen und Analogen [des] Chlor- und Bromäthyls in ähnlicher Weise zu untersuchen.

Wir haben bisher das Brompropyl und Bromisoprop[yl] untersucht. Beide gehen beim Behandeln mit Brom und Eisen nah[e]zu quantitativ in reines Propylenbromid $CH_3-CHBr-CH_2Br$ über. Die Bromirung verläuft bei Gegenwart von Eisen m[it] erstaunlicher Leichtigkeit und bedarf niemals des Erhitze[ns] auf hohe Temperaturen, wie sie bisher stets angewandt wur[den], ja selbst die Anwendung von zugeschmolzenen Röhren erwe[ist] sich meist als überflüssig. Ueberraschend schnell verläu[ft] zumal die Bromirung des Propylbromides. Aequivalente Meng[en] desselben wurden mit Brom und Eisendraht in einem mit Rückflu[ss]kühler verbundenen Kolben zusammengebracht und die Mischung [im] Wasserbade gelinde erwärmt. Noch ehe das Wasser siedet, begin[nt] eine gewaltsame Entwickelung von Bromwasserstoffgas und in kürzest[er] Frist ist das freie Brom verschwunden und das Bromid glatt in Pr[o]pylenbromid verwandelt. Langsam vollzieht sich die gleiche Reacti[on] sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie wir fanden, als w[ir] die Mischung der Bromide mit Eisen 14 Tage in der Kälte sich selb[st] überliessen.

Diese Versuche sollen weiter ausgedehnt und es soll zumal d[ie] Bromirung von Fettsäuren bei Gegenwart von Eisen untersucht werde[n]. Vielleicht werden sich die Säuren, welche keine α-Wasserstoffatom[e] enthalten, und die bisher garnicht bromirt werden konnten, nac[h] diesem Verfahren dennoch substituiren lassen.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass ein bisher uner[-] klärter Widerspruch durch die vorstehend mitgetheilten Beobachtunge[n] Licht erhält: G. Krämer [1]) fand bekanntlich Aethylenchlori[d] unter den Nebenproducten der Chloralfabrikation und erklärt[e] sich dessen Entstehung durch die Einwirkung des Chlors auf zunächs[t] gebildetes Chloräthyl. Diese Erklärung wurde von Städel auf Grun[d] seiner citirten Untersuchungen bestritten. Nach den Ergebnisse[n] unserer Versuche erscheint es wahrscheinlich, dass Krämer mit seine[r] Annahme durchaus das Richtige getroffen hat.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte III, 257.

674. Victor Meyer: Notiz über das Benzoylchlorid des Handels.

(Eingegangen am 28. December.)

Das käufliche Benzoylchlorid wird zur Zeit vermuthlich vorzugsweise aus Benzoësäure, die aus Toluol bereitet ist, dargestellt und da diese meist etwas Chlorbenzoësäure enthält, so ist auch das Chlorid mit Chlorbenzoylchlorid vermengt. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man das Präparat mit Alkali zersetzt und die abgeschiedene Benzoësäure untersucht. Man wird dieselbe häufig chlorhaltig finden. Dieser Umstand ist zuweilen in hohem Maasse störend bei der Darstellung von Benzoylverbindungen organischer Körper, welche jetzt, zumal durch die Einführung der prächtigen Schotten-Baumann'schen Methode, eine besondere Wichtigkeit erlangt haben. Da die gechlorten Benzoylverbindungen schwerer löslich sind als die entsprechenden Derivate der Benzoësäure, so lassen sich die erhaltenen Benzoylderivate durch Umkrystallisiren von Chlor nicht befreien. Ich fand jüngst in einem solchen Präparat nach oftmaligem Umkrystallisiren zu meiner Ueberraschung einen Chlorgehalt von 1.5 pCt., welcher mir Anfangs ganz räthselhaft war und der sich schliesslich durch den angegebenen Umstand erklärte.

Es ist in hohem Maasse erwünscht, dass die Fabriken chemischer Präparate ausser dem, gewiss für viele Zwecke ganz brauchbaren, etwas Chlorbenzoylchlorid enthaltenden Präparat noch ein zweites führen, welches als »Benzoylchlorid, frei von Chlorbenzoylchlorid« zu bezeichnen wäre.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

675. S. H. Davies: Berichtigung.

In meiner Abhandlung: »Zur Kenntniss der Alkyl- und Acidylsulfide«, welche im letzten Hefte »Dieser Berichte XXIV, Seite 3548« erschienen ist, findet sich ein Druckfehler, welcher den Sinn der bezüglichen Stelle so völlig verändert, dass eine Berichtigung an dieser Stelle geboten erscheint.

Bei der Darstellung des Thioessigsäureanhydrides bin ich vom Essigsäureanhydrid ausgegangen, während auf Seite 3550, Zeile 1, steht »reiner Essigsäure«. An Stelle dieser Worte ist zu lesen: »reinem Essigsäureanhydrid«.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

676. M. Schöpff: Berichtigung.

(Eingangen am 30. December.)

Die im vorigen Heft dieser Berichte p. 3766 in meiner Mittheilung: »Z Kenntniss der Friedel-Crafts'schen Synthese« behandelte Frage, an welc Stelle die Carbonylgruppe bei der Synthese mittelst Aluminiumchlorid in H logenbenzole eintritt, war, wie ich bedauerlicher Weise übersehen habe, Wesentlichen bereits durch Ad. Claus (Journ. f. prakt. Ch. N. I, 43, 355 dahin entschieden worden, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid u Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung auf *o*-Halogentoluole die Ac tylgruppe in die *p*-Stellung zum Halogen eingeführt wurde und dass sich au aus *p*-Halogentuolen bei der gleichen Reaction Ketone bildeten, welche d Acetylgruppe in der *o*-Stellung zum Halogen enthielten, während ich in diese Falle hauptsächlich unverändertes *p*-Bromtoluol zurück erhielt. Eine zweifello Isolirung der letzteren Ketone gelang Claus jedoch nicht, da gleichzeitig noc andere Prodrcte gebildet wurden. Ihre Bildung konnte er aber durch d Studium ihrer Oxydationsproducte nachweisen. Durch Versuche, die er i Gemeinschaft mit seinen Schülern anstellte, wurde ferner dargethan, dass auc die Halogenxylole Ketone bildeten, deren Untersuchung aber noch nicht al geschlossen ist. Da meine Veröffentlichung nur das Ergebniss einiger gel gentlich angestellten Versuche enthält, war ein weiteres Eingehen meinersei auf die vorstehende Frage von vornherein nicht beabsichtigt und würde unte den obwaltenden Umständen natürlich aufgegeben worden sein. In de Claus'schen Arbeit ist ferner as. Bromisophtalsäure beschrieben, die durc Oxydation der entsprechenden Bromtoluylsäuren erhalten wurde, und darau hingewiesen, dass diese Säure auch aus Brom-*m*-xylol gewonnen, aber noc nicht näher untersucht wurde. Da ich leider jene Arbeit übersehen hatte war mir auch dieser Hinweis entgangen, ich würde sonst eine nähere Be schreibung dieser Säure, deren Gewinnung aus Brom-*m*-xylol ich in meine folgenden Mittheilung im vorigen Heft p. 3779 angebe, unterlassen haben, d es mir durchaus fernliegt, in das Arbeitsgebiet des Herrn Professor Clau eingreifen zu wollen. Die as. Bromisophtalsäure, die übrigens, wie ich i meiner Arbeit erwähnte, zuerst von Kelbe und Berberich[1]) durch Oxy dation von α- und β-Bromcymol gewonnen, aber nicht näher beschrieben wurde, hatte für mich nur insofern Interesse, als sie das Ausgangsmaterial für Amido- und Anilidoisophtalsäure bildete, deren Untersuchung mich seit längerer Zeit beschäftigt.

Berlin, technolog. Institut der Universität.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 235, 297.

677. C. Paal: Berichtigung.

(Eingegangen am 31. December.)

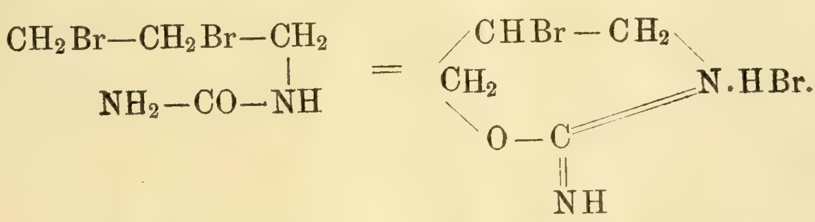
In einer kürzlich in Gemeinschaft mit A. Heupel veröffentlichten Abhandlung: »Ueber einige ungesättigte Amine der aliphatischen Reihe« (Diese Berichte XXIV, 3035) habe ich den Dibrompropylharnstoff $CH_2Br-CHBr-CH_2-NH \atop NH_2$ >CO beschrieben, den wir durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Dibrompropylaminbromhydrat erhielten.

Zu meinem grossen Bedauern ist mir eine Arbeit von R. Andreasch (Monatshefte für Chemie V, 33) über denselben Gegenstand entgangen. Erst nachträglich wurde ich auf mein Versehen von anderer Seite freundlichst aufmerksam gemacht.

R. Andreasch stellte den Dibrompropylharnstoff durch Bromiren des Allylharnstoffs dar. In der Mittheilung von A. Heupel und mir ist der Schmelzpunkt des Harnstoffs zu 163° angegeben, während Andreasch denselben bei 109° fand. Erstere Angabe, welche ich meinem Mitarbeiter Hrn. Dr. Heupel verdanke, ist jedoch nicht richtig. Bei wiederholter Bestimmung fand ich in naher Uebereinstimmung mit Andreasch, dass unser Präparat scharf bei 111.5° schmilzt.

Zur weiteren Identificirung wurde der Harnstoff durch Eindampfen der wässrigen Lösung in das Brompropylenharnstoffbromhydrat übergeführt und aus diesem die freie Base isolirt. Salz und Base besassen die von Andreasch angegebenen Eigenschaften.

Der Brompropylenharnstoff gehört aller Wahrscheinlichkeit nach in die Klasse der erst kürzlich von Gabriel (Diese Berichte XXIV, 3213) entdeckten Pentoxazoline und dürfte nach folgender Gleichung entstehen:



Für diese Annahme spricht die Beobachtung Andreasch's (loc. cit.), dass das Bromatom durch Zinn und Salzsäure aus der Base nicht eliminirt wird.

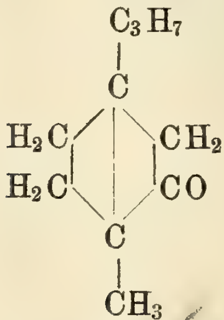
Wie die Erfahrung gezeigt hat, ist das in γ-Stellung befindliche Bromatom im Rest $-N-CH_2-CHBr-CH_2Br$ beweglicher und reactionsfähiger wie das in β-Stellung. Man wird daher auch mit Recht schliessen dürfen, dass es das γ-Bromatom ist, welches bei der Ringbildung als Bromwasserstoff austritt.

Erlangen, December 1891.

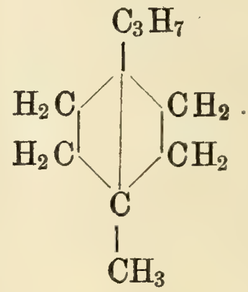
Berichtigung:

Jahrg. XXIV, No. 17, S. 3385, Z. 14 v. u. lies: »1 Mol. Campher« statt »2 M Campher«.

» » » » 3415, » 4 v. u. lies:



anstatt



Jahrg. XXIV, No. 18, S. 3578, Z. 11 v. o. lies: »Secunden« statt »Stunden«.

» » » » 3721, » 14 v. u. » »1,54424« statt »1,54429«.

» » » » 3831, » 12 » » » »68.27 | 67.95« statt »68.72 67.59«.

» » » » » » 2 » » » »52.60 | 0.5977 | 0.06« sta »59.60 | 6.5977 | 9.06«.

» » » » » » 1 » » » »8.2« statt »8.8«.

» » » » 3891, » 13 v. o. und Z. 2 v. u. lies: »Liebmann« stat »Liebermann«.

General-Versammlung vom 18. December 1891.

Vorsitzender: Hr. A. W. von Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende begrüsst die zahlreich Erschienenen als Mitglieder einer nunmehr mit den Rechten einer juristischen Person ausgestatteten Gesellschaft. Er heisst alsdann Hrn. Justizrath von Simson, der als Justitiarius der Sitzung beiwohnt, im Schoosse der Gesellschaft willkommen. »Es liegen«, fährt er fort, »am heutigen Abend nur geschäftliche Aufgaben vor.

Die Zahl der Mitglieder ist, wie aus den folgenden statistischen Angaben erhellt, eine nahezu stationaire geworden.

	19. Dec. 1888	20. Dec. 1889	19. Dec. 1890	18. Dec. 1891
Ehrenmitglieder	14	13	14	14
Ordentliche Mitglieder	3049	2951	3080	3124
Ausserordentliche Mitglieder . .	295	309	346	303
	3358	3273	3440	3441

Er habe leider der Versammlung eine schwere Todtenliste vorzulegen. Während des Jahres 1891 verstarben:

Allexeyeff, Dr. R., Professor, Kiew.
Beyer, Dr. Carl, Höchst a. M.
Böttiger, Dr. A., Erlangen.
Burk, C. H., Stuttgart.
Hochstetter, Dr. H., Wohlgelegen b. Mannheim.
Kaehler, Dr. J., Wien.
Mahly, Dr. Rich,, Professor, Prag.
Merz, Dr. Wilhelm, München.
Müller, Dr. D., Berlin.
Opwyrda, R. J., Nymwegen (Holland).

Reichard, Dr. E., Professor, Jena.
Richter, Dr. V. von, Professor, Breslau.
Schwarzenbach, Dr. Val., Professor, Bern.
Stolte, Dr. H., St. Petersburg.
Toussaint, Robert, Tübingen.
Trutschler, Ferd., Höhscheid-Solingen.

Die Anwesenden, um die Dahingeschiedenen zu ehren, erheben sich von ihren Sitzen.

Die publicatorische Thätigkeit der Gesellschaft ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

Jahrgang	1888	1889	1890	1891
Originalmittheilungen	658	601	784	677

Referate.

Jahrgang	1888	1889	1890	1891
Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie	444	392	407	412
Organische Chemie	504	540	510	652
Physiologische Chemie	245	164	144	297
Analytische Chemie	238	239	196	353
Summa	1431	1335	1257	1714

Mit besonderer Dankbarkeit verzeichnet der Vorstand die Vorträge des

Hrn. O. Wallach (23. Februar)

und des

Hrn. H. Caro (22. Juni).

	1888	1889	1890	1891
Seitenzahl der Jahrgänge	3588[1])	3387[1])	3851[1])	4270[1]).

[1]) In diesen Zahlen ist die Seitenzahl des Referatentheils der »Berichte«, in welchem auch Nekrologe sowie das Jahresregister veröffentlicht werden, nicht inbegriffen.

Die Publications-Commission giebt nachfolgende Mittheilung über ihre Thätigkeit:

»An die Publications-Commission sind in dem Zeitraum vom 20. December 1890 bis zum 18. December 1891 76 Abhandlungen gesandt worden.

Hiervon wurden 15 als nicht geeignet zur Aufnahme in die »Berichte« erkannt.

41 Abhandlungen wurden zur Kürzung, resp. Veränderung den Autoren wieder zugestellt; 13 Autoren führten die Veränderung aus, worauf die Aufnahme der Abhandlungen in die »Berichte« erfolgte.«

Der Schatzmeister erläutert nunmehr den weiter unten abgedruckten, vom Vorstande gemäss § 18 der Statuten vollzogenen finanziellen Jahresbericht, worauf die Versammlung Decharge ertheilt und der Vorsitzende dem Hrn. Schatzmeister sowohl wie den HHrn. Revisoren den Dank der Gesellschaft ausspricht.

Für das Jahr 1892 werden zu Revisoren des finanziellen Jahresberichtes durch Zuruf die HHrn. K. Keferstein, L. Schaeffer und B. Genz und als Stellvertreter E. Sauer wiedergewählt.

Zu Scrutatoren werden die HHrn. M. Freund, Ad. Kuhlwein, B. Schwarz und P. Schwebel ernannt.

Zum Präsidenten wird

Herr A. W. von Hofmann

durch Zuruf gewählt.

Die in sechs Gängen erfolgenden Ergänzungswahlen zum Ersatz der am 1. Januar 1892 aus dem Vorstande scheidenden Mitglieder liefern das nachstehende Ergebniss:

Vice-Präsidenten:

H. Landolt. J. Wislicenus.

Schriftführer:

Ferd. Tiemann.

Stellvertretender Schriftführer:

W. Will.

Bibliothekar:

S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
H. Wichelhaus.	A. Laubenheimer.
C. Scheibler.	C. Graebe.
M. Dennstedt.	C. Glaser.
Alb. Kossel.	Th. Curtius.

Demnach ist für das Jahr 1892 der Vorstand wie folgt, zusammen gesetzt:

Vorstand für das Jahr 1892.

Präsident:

A. W. von Hofmann.

Vice-Präsidenten:

E. Fischer. H. Landolt. J. Wislicenus.

Schriftführer:

A. Pinner. Ferd. Tiemann.

Stellvertretende Schriftführer:

H. Jahn. W. Will.

Schatzmeister: J. F. Holtz.

Bibliothekar: S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
	H. Caro.
G. Kraemer.	Aug. Cleman.
O. N. Witt.	E. Beckmann.
C. Liebermann.	W. Roser.
H. Wichelhaus.	A. Laubenheimer.
C. Scheibler.	C. Graebe.
M. Dennstedt.	C. Glaser.
Alb. Kossel.	Th. Curtius.

Der Vorstand hat mithin für die Zeit bis zum 31. December 1892 aus den wählbaren Mitgliedern der Gesellschaft einen Vice-Präsidenten und ein einheimisches Ausschuss-Mitglied zu cooptiren.

Nach Verkündigung der Zusammensetzung des Vorstandes für das Jahr 1892 giebt schliesslich der Vorsitzende der Dankbarkeit

Ausdruck, welche die Gesellschaft ihrem Präsidenten Hrn. August Kekulé für die im Laufe des Jahres ihren Geschäften geschenkte Sorgfalt schulde.

Der Vorsitzende schliesst alsdann die General-Versammlung gegen ½ 10 Uhr.

Der Vorsitzende: A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Jahres-
der Kasse der „Deutschen

	M	Pf	M	Pf
Cassabestand am 19. December 1890	.	.	2,270	90
Einnahmen.				
Lebenslängliche Beiträge: No. 98: H. G. Colman	500	—		
Jährliche Beiträge für 1891 im Laufe des Jahres eingegangen . . - 77,900.00				
Jährliche Beiträge für 1890 und General-Register im Laufe des Jahres eingegangen . . . . - 3,625.00	81,525	—		
Zinsen für 1891 auf das Gesellschafts-Vermögen	5,705	—		
Zahlung der Buchhandlung zum Ausgleiche der Schlussabrechnung von 1890	3,902	90		
Coursgewinn auf Beiträge aus dem Auslande . .	23	15		
Gesammt-Einnahme	.	.	91,656	05
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von: M 29,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe . . .	.	.	28,576	95
Summa . .	.	.	122,503	90

Vermögens-Aufstellung am 18. December 1891.

	M	Pf	M	Pf
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss	.	.	337	45
Werthpapiere (Cours vom 12. December 1891):				
M 148,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe à 97.90	.	.	144,892	—
Summa . .	.	.	145,229	45

Bemerkung: Von den Werthpapieren sind **137,000** M bei der Reichsbank hinterlegt.

Berlin, den 18. December 1891.

Der Schatzmeister:
J. F. Ho

Abschluss
Chemischen Gesellschaft" für 1891.

Ausgaben.		ℳ	₰	ℳ	₰
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte von 1891 .	ℳ 37,808.00				
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	- 16,376.10	54,184	10		
Honorare:					
für zwei Gehülfen der Redaction .	- 4,400.00				
für gelieferte Referate	- 4,067.15				
für Ordnen der Referate	- 2,300.00				
für Patentberichte in 1891 . . .	- 520.00				
für das Register von 1890 . . .	- 1,794.00	13,081	15		
Verschiedene:					
für die Bibliothek	- 3,447.50				
für die Redaction	- 4,053.90				
für die Kasse	- 1,842.50				
für das Secretariat	- 3,663.80				
für Adressen, Photographien u. s. w.	- 2,365.80	15,373	50		
Gesammt-Ausgabe		.	.	82,638	75
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von: ℳ 40,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe . . .		.	.	39,527	70
Cassabestand am 18. December 1891		.	.	337	45
	Summa . .	.	.	122,503	90

Berlin, den 18. December 1891.

Für die Richtigkeit:

Dr. L. Schaeffer. Karl Keferstein. Dr. B. Genz.

Genehmigt und vollzogen:

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft.

A. W. von Hofmann.
Vice-Präsident.

A. Pinner.
Schriftführer.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sir nach § 6 der Statuten am 1. December 1891 in die Reihe der orden lichen Mitglieder übergetreten:

Abegg, Dr. Richard, Leipzig.
Abeks, Arnold, Heidelberg.
Abeles, Dr. Arnold, Eger.
Ahrens, Dr. C., Itzehoe.
Allen, Dr. E. W., Amherst, Mass, U. S. A.
Altar, Dr. Sigmund, Schönpriesen b. Aussig.
Altmann, Paul, Berlin.
Arnold, Carl, Leipzig.
Aronson, Dr. med. Hans, Berlin.
Aschan, Dr. C. W., Berlin.
Bandrowski, Dr. F., Lemberg.
Bánsa, Conrad, Berlin.
Bell, P. C., Manchester (England).
Bergmann, Dr. E., Berlin.
Berkefeld, W., Freiburg i. B.
Berlé, Bernhard, München.
Bexelius, E., Halmstad.
Bickes, Th., Heidelberg.
Bierneaux, Ferd., Bonn a. Rhein.
Bindewald, Felix, Offenbach a. Main.
Boecking, O., Charlottenburg.
Bond, L. W., Ensley, Alabama, U. S. A.
Brand, Dr. Jules, Cosmanos-Josefsthal (Böhmen).
Braun, A. L., Baltimore, Md., U. S. A.
Brendel, Carl, Berlin.
Brief, Adolf M., Karlsruhe i. B.
Burgdorf, Dr. C., Elberfeld.
Burrough, H., Baltimore, Md., U. S. A.
Butter, Fritz, Breslau.
Cammer, J., Genève.
Cantzler, Dr. August, Ludwigshafen a. Rhein.
Caro, N., Charlottenburg.
Chapmann, Miss Mary, Norton, Mass. U. S. A.
Chatelau, Alfred, Leipzig.
Clapp, R. R., Pawtucket, R. J, U. S. A.
Claus, Carl, Jena.
Cleman, Dr. Aug. jun., Genève.
Coates, Charles E., Baltimore, Md., U. S. A.
Cohn, Georg, Berlin.

Colefac, Arth., Bradford (England).
Cray, Cr. W., } Baltimore, Md., U. S. A.
Crilpin, J. E., }
Culmann, Dr. Julius, Höchst a. Main.
Cutter, W. P., Prof. of Chemistry, Logan, Cache Co, Utah, U. S. A.
Deckhuysen, Dr. M. C., Leiden (Holland).
Demjanoff, Nikolaus, Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau.
Dessauer, Hans, München.
Devrient, Arthur, Leipzig.
Dieckhoff, August, Aachen.
Dieckmann, W., München.
Diery, Hermann, Darmstadt.
Donner, Dr. Albert, Tübingen.
Driessen, Aug., Aachen.
Duden, Paul, Jena.
Dyken, Benno van, Utrecht.
Easterfield, Thomas H., Cambridge (England).
Edeleano, Dr. L., Bukarest.
Eicker, Dr. Karl, Gelsenkirchen.
Eliasberg, Dr. J., Mülhausen i. E.
Ellinger, Alexander, Berlin.
Enoch, Karl, Würzburg.
Erlenbach, Dr. Arnold, Essen.
Eschweiler, Dr. W., Hannover.
Evans, Dr. W. P., Wellington, New Zealand.
Ewan, Dr. Thomas, Manchester (England).
Felgenauer, Paul, Erfurt.
Finster, Ernst, Genève.
Fischer, Dr. Gustav, Tröbeln bei Löwen.
Ford, John L., Edinburgh (Scotland).
Forssel, G., Upsala.
Förster, Dr. Hans, Barmen.
Fraas, Bernhard, München.
Fraenkel, Prof. Dr. C., Marburg i. H.
Franke, Ernst, Leipzig.
Frankfurt, L., Smargow (Russland).
Fransek, Carl, Heidelberg.
Freyse, Georg, Mülhausen i. E.
Fritsch, Martin, } München.
Frobenius, Ludwig, }
Ganoff, Chr., Zürich.
Gans, Paul F., Strassburg i. E.
Ganzert, Dr. Robert, Schönebeck a. E.

Garvett, J. C., Liverpool (England).
Gebhard, Alfred, Leipzig.
Geldermann, Hugo, Bonn a. Rh.
Gemmel, R. B., Edinburgh.
Georgijewitz, A., Krasnoufimsk (Russland).
Gernsheim, Alfred, München.
Genther, Theodor, Jena.
Gimborn, Aug. v., Emmerich.
Glendinning, T. A., Leeds.
Goldbeck, Dr. Otto, Danzig.
Goldberg, B., Hannover.
Grandmongin, E., Mülhausen i. E.
Groll, Dr. Alexander, Höchst a. M.
Grusow, N., Krasnoufimsk (Russland).
Guerry, Charles, Roanne (Loire), France.
Günther, Dr. Wilhelm, Karlsruhe.
Gurcman, A., Berlin.
Haase, Dr. Emil, Rönsahl (Westfalen).
Haber, Dr. Fritz, Breslau.
Häuptli, Arnold, Zürich.
Haeuser, Adolf, Höchst a. M.
Hammerich, Dr. Hugo, Berlin.
Hartmann, A., Charlottenburg.
Heermann, Dr. Paul, Görlitz.
Heimann, Heinrich, Marburg.
Heiser, Dr. Albert, Frankfurt a. M.
Held, Alfred, Nancy.
Hellmig, Clemens, Dresden.
Henle, Benedikt, München.
Hess, Arnold, Leipzig.
Hesse, A., Göttingen.
Heupel, A., Wolmbrechts (Baden).
Hirsch, Benno, Genève.
Hodgkin, John, London.
Hoffmann, Dr. Albert, Mainz.
Hoffmann, Eduard, Heidelberg.
Hoffmann, Theodor, Strassburg i. E.
Hofmann, Carl, München.
Holt, A., Charlottenburg.
Horevitz, Dr. M., Wien.
Howeg, Carl, Kiel.
Hughes, Frank, Plymouth.
Hutchinson, A., Cambridge (England).

mhaeuser, Aug., Heidelberg.
mmerwahr, Dr. Paul, Georgendorf bei Steinau.
strati, Dr. C., Bukarest.
Jaekel, H., Freiburg i. B.
Jenisch, Karl, München.
Jenningo, Walter L., Cambridge, Mass., U. S. A.
Jones, H. C., Baltimore, Md., U. S. A.
Jungmann, Emil, München.
Kafka, Emil, } Berlin.
Karsten, W., } Berlin.
Kaufmann, Dr. H., Philadelphia, Pa., U. S. A.
Kay, Perey, Zürich.
Kernbaum, Alexander, Bern.
Kesselkaul, Ludwig, Aachen.
Kiby, Wilhelm, Karlsruhe i. B.
Kistiakowsky, W., St. Petersburg.
Kleeberg, Felix, New Haven, Conn., U. S. A.
Klein, Otto, Breslau.
Koenig, Dr. Ernst, Schleswig.
Koler, E. P., Baltimore, Md., U. S. A.
Komall, Emil, Berlin.
Kompa, Gustav, Helsingfors.
Koneck, Fritz von, München.
Kooy, D. M., Amsterdam.
Kossak, M., Berlin.
Kraft, Dr. F., Basel.
Krause, Dr. Albert H., Zürich.
Kremers, Edward, Madison, Wis., U. S. A.
Krömer, Hermann, Breslau.
Krüger, Dr. Richard, Leipzig.
Krümmel, Hans, Berlin.
Kruse, H., Göttingen.
Kürzel, Camillo, Mühlen (Sachsen).
Kuwschinoff, Jwan, Nowaja-Alexandria (Russland).
Landau, Nathan, } Berlin.
Landau, S., } Berlin.
Landenberger, H., Philadelphia, Pa., U. S. A.
Landsteiner, Dr. Karl, Zürich-Fluntern.
Langlet, N. A., Upsala.
Lauch, Dr. Richard, Elberfeld.
Leban, G., Trieste.
Lehfeld, Adolf, } New York.
Lehrfeld, Adolf, } New York.

Levy, A., Freiburg i. B.
Liebert, Dr. M., Crefeld.
Lindener, Max, Limbach bei Malmö.
Lindsey, J. B., Göttingen.
Lodholz, R., Freiburg i. B.
Loesner, Hans, Leipzig.
Lohmann, Julius, Berlin.
Lorenz, G., Göttingen.
Löwenheim, Dr. B., Leipzig.
Luck, Carl, Hameln.
Macadam, Prof. W. J., Edinburg,
Mac Kerrow, W. J., Tübingen.
Magalhaẽs, Dr. A., Hildesheim.
Mai, Carl, München.
Mann, H., Leipzig.
Manoukian, W., Berlin.
Mar, F. W., West Haven, Conn., U. S. A.
Margulies. J., Mülhausen i. E.
Marshall, Dr. H., } Edinburgh (Scotland).
Marshall, J. R., D. Sc., } Edinburgh (Scotland).
Mauritz, Dr. A., Uerdingen a. Rhein.
Merling, Dr. G., Hannover.
Metcalf, W. V., Northfield, Minn., U. S. A.
Metzke, H., Berlin.
Meyenburg, F., Herrliberg b. Zürich.
Michaëlis, L., Berlin.
Michaëlis, Dr. Leopold, Berlin.
Michel, E., Kiel.
Miethe, Dr. A., Potsdam.
Minssen, H., Marburg.
Mintz, N., Leipzig.
Moritz, R., St. Denis b. Paris.
Muller, Paul Th., Nancy.
Müller, Jens, München.
Muñoz, L. E., Baltimore, Md., U. S. A.
Nagel, Dr., Oxford.
Nebelthau, F., Zürich.
Neger, Franz, München.
Nenwirth, A., Genève.
Neuberg, Dr. O., Glienken b. Stettin.
Neuhaus, Carl, Elberfeld.
Nordenskjöld, O., Upsala.
Noyes, A. A., Boston, Mass., U. S. A.

Oelsner, O., Leipzig.
Ohlendorff, Dr. Walter von, Hamburg.
Ohler, L., Iggelheim b. Speyer.
Ohnmais, Dr. Karl, Esslingen a. N.
Oppelt, Otto, Chemnitz.
Oswald, F., Mülhausen i. E.
Ott, Dr. A., Elberfeld.
Otto, Dr. Alex, Höchst a. M.
Papendieck, Aug., München.
Paschkowitzki, S., Zürich.
Passon, Dr. M., Breslau.
Pekrun, Dr. H., Ludwigshafen a. Rh.
Peterhaus, J., Genève.
Pickel, Dr. J. M., Göttingen.
Pinkus, G., Berlin.
Piutti, Prof. Dr. A., Napoli.
Pollard, W., Hitchin (England).
Poltzer, A., Zürich.
Pospischill, Th., Leipzig.
Prins, Carl, Leipzig.
Rabinowitsch, Dr. S., Krementschug (Russland).
Radenhausen, R., } Kiel.
Rauterberg, F., }
Rebofatt, Dr. O., Napoli.
Rechberg, Dr. F., Hersfeld (Hessen).
Reese, C., Berlin.
Rehe, E., Cöln a. Rh.
Reicher, Dr. M., Sosnowice (Polen).
Reichow, Dr. A., Waldhof-Mannheim.
Reimann, Albert, München.
Reinbrecht, Otto, Borxleben am Kyffhäuser.
Reinglass, Dr. P., Berlin.
Reinhardt, G., Göttingen.
Reinhardt, K., Freiburg i. B.
Reitzenstein, F., Würzburg.
Reuter, L., Heidelberg.
Reymann, Paul, Weehling am Ohio, U. S. A.
Rheindorf, Th., Göttingen.
Richard, B., München.
Richards, Jos. W., Bethlehem, Pa., U. S. A.
Richardson, W. H., Paisley (Scotland).
Riegler, Ch., Mülhausen i. E.
Ritschke, A., Heidelberg.

Ritsert, Dr. E., Berlin.
Robinson, Prof. F., Brunswick, Maine, U. S. A.
Rosell, Dr. Y., St. Petersburg.
Rosenbach, Prof. Dr. J., Göttingen.
Ruhemann, A., Berlin.
Rühl, Jules, Rostock.
Rupp, W., New York.
Rusanoff, A. A., St. Petersburg.
Sack, Erwin, Neunkirchen.
Sandoz, Ed., Basel.
Scharfenberg, Oswald, Bonn a. Rh.
Schedler, Alfred, Freiburg i. B.
Scherler, Otto, Berlin.
Schestopal, Dr. C., Karlsruhe i. B.
Schiff, Felix, Wien.
Schlömann, } Berlin.
Schmidt, Carl, } Berlin.
Schmidt, Ludwig, Marburg i. H.
Schmidt, Raymund, Leipzig.
Schmitz, Dr. L., Mainkur b. Frankfurt a. M.
Schöfer, G., Kiel.
Schöllkopf, Hugo, Buffalo, N. Y., U. S. A.
Schönbrodt, Dr. R., Halle a. d. S.
Schader, Dr. L., Unna.
Schreiber, Dr. R., Breslau.
Schröter, G., Bonn a. Rh.
Schulhoff, Dr., Neuville sur Saône.
Schulz, Dr. H., Waldhof-Mannheim.
Schulze, C., Neuhaldensleben.
Schwarz, Carl, } Heidelberg.
Schweitzer, R., } Heidelberg.
Schwickerath, Carl, Bonn a. Rh.
Seeberger, L., München.
Seitz, Ottó, Budapest.
Senfter, Ludwig, München.
Sieber, Frau Dr. med., St. Petersburg.
Smith, Albert W., Cleveland, Ohio, U. S. A.
Smith, W. Stanley, Würzburg.
Soltmann, Rudolf, München.
Spanjaard, J., Amsterdam.
Spanutius, F. W., Ph. B., Jowa City, Jowa, U. S. A.
Stadt, H. J. van de, Amsterdam.
Stauss, W., Leipzig.

Steinitz, Jos., München.
Stetnitzky, H., München.
Stobbe, Dr. J., Leipzig.
Stockmeyer, C., Marburg i. H.
Stollberg, Karl, Erlangen.
Streeb, E., Göttingen.
Strobach, Carl, München.
Strobach, G., Berlin.
Suckow, A., Breslau.
Sundeck, Prof. Dr., Helsingfors.
Sutherland, D. A., F. J. C., F. C. S., Westminster (England).
Swaine, Alfred, Rostock.
Swäschnikoff, Peter, Moskau.
Tahara, Dr. Y., München.
Tambach, R., Neudietendorf.
Taufkirch, H., Höchst a. M.
Teitler, Dr. S., Brünn.
Thiel, W., Leipzig.
Thieme, Bruno, Würzburg.
Trachsler, Heinrich, Zürich.
Tritzel, Dr. F., Waldhof-Mannheim.
Treumann, C., Baku (Russland).
Trevor, Jos. E., Leipzig.
Tucker, Greenlaf R., Boston Mass. U. S. A.
Tust, Karl, Charlottenburg.
Ulffers, F., Brieg.
Umsansky, M., Karlsruhe i. B.
Vitali, Prof. Dr. D., Bologna.
Vlaubert, A., Zürich.
Vogtherr, H., Heidelberg.
Wachtel, G., Elabouga (Russland).
Wagner, Max, Kiel.
Wahrendorf, A., Freiburg i. B.
Walbaum, Dr. H., Leipzig.
Waldbauer, Dr. J., Griesheim a. M.
Weger, Max, Leipzig.
Weiss, Dr. L., Elberfeld.
Welzel, H., Leipzig.
Wheeler, H. L., Chicago, Ill., U. S. A.
Willmer, Wilhelm, München.
Winder, G., Zürich.
Winkler, A., Bonn a. Rh.
Wirsing, F., Kiel.

Wirsing, G., Berlin.
Wischin, Dr. R., Zürich.
Withers, Prof. W. A., Raleigh, N. C., U. S. A.
Wolff, Paul, Berlin.
Woodmann, D., New York.
Wülfing, A., Elberfeld.
Young, Dr. G., Sheffield (England).
Zacharias, Dr. E., Darmstadt.
Zetter, Albert, Mülhausen i. E.

Ferd. Tiemann,
z. Z. Schriftführer.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Januar 1892, Abends 7 1/2 Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Referate

(zu No. 19; ausgegeben am 11. Januar 1892).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Die Dampfspannung des Quecksilbers, von S. Young, (*Chem. Soc.* 1891, I, 629—634). Bei den vom Verfasser in Gemeinschaft mit Ramsay (*Chem. Soc.* 1886, I, 37) ausgeführten Bestimmungen der Dampfspannung des Quecksilbers war die höchste Temperatur durch den Dampf siedenden Schwefels erreicht worden und als Siedepunkt des Schwefels die von Regnault angegebene Temperatur richtig angenommen worden. Da nun kürzlich Callendar und Griffiths den Siedepunkt des Schwefels als fast 4° niedriger und den des Quecksilbers als fast 2° niedriger liegend festgestellt haben, so sind die an der oben bezeichneten Stelle angeführten Zahlen für die Dampfspannung des Quecksilbers bei hohen Temperaturen zu niedrig. Die verbesserten Werthe giebt der Verfasser jetzt in Tabellen.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Metalle, von J. J. Sudborough (*Chem. Soc.* 1891, I, 655—664). In den vorliegenden Versuchen wurde flüssiges Nitrosylchlorid in zugeschmolzenen Röhren mit den Metallen zusammengebracht und nach stattgehabter Einwirkung wurde das überschüssige Nitrosylchlorid (Sdp. —8°), soweit es nicht freiwillig verdunstete, durch $^1/_4$ bis 1 stündiges Stehen im Vacuum über Schwefelsäure entfernt. Bei diesen Versuchen gelangte nun der Verfasser zu folgenden Ergebnissen: Magnesium wird von Nitrosylchlorid weder in der Kälte noch bei 100° angegriffen, Mangan und Nickel nur bei 100° und zwar nur ganz wenig. Silber wird schnell angegriffen; jedoch geht die Einwirkung in Folge der Bildung einer Haut von Chlorsilber nicht weit. Cadmium, Blei, Thallium, Kupfer, Gold und Platin werden bei 100°; Zink, Quecksilber, Aluminium, Eisen, Zinn, Antimon, Wismuth und Arsen werden schon in der Kälte angegriffen. Die Producte der Einwirkung sind theils

ölige, theils starre Verbindungen der Chloride der Metalle mit NO(Sie sind alle mehr oder weniger unbeständig, sehr zerfliesslich u werden von Wasser sofort zersetzt. (Vergl. auch *diese Berichte* XXI Ref. 143.)

Schotten.

Ueber die Oxydation von Kobaltsalzen durch Elektrolys von H. Marshall (*Chem. Soc.* 1891, I, 760—771). Bei der Elektr lyse von Kobaltsalzen — in der Anordnung, dass sich eine conce trirte Kobaltlösung oder die concentrirte Lösung eines Kobalt- un eines Kali- oder Ammoniumsalzes in einer mit der Anode verbunden und durch Umgeben mit kaltem Wasser auf niedriger Temperatu gehaltenen Platinschale befindet, während die Kathode in ein in de Platinschale aufgehängtes poröses Gefäss mit verdünnter Schwefelsäur taucht — scheiden sich aus der Kobaltlösung krystallisirte blau Kobaltoxydsalze aus, die sich an der Luft und unter der Einwirkun des Wassers unter Entwicklung von Sauerstoff zersetzen. Auf den genannten Wege wurden vom Verfasser dargestellt: Kobaltidsulfat $Co_2(SO_4)_3 . 18H_2O$, und die in regulären Octaëdern krystallisirender Kalium- und Ammonium-Kobaltalaune; ferner das Kobaltammoniumoxalat, $Co_2(NH_4)_6(C_2O_4)_6 . 6H_2O$. Vergl. auch Kehrmann und Pickersgill, *diese Berichte* XXIV, 2324.

Schotten.

Ueber Supersulfate, von H. Marshall (*Chem. Soc.* 1891, I 771—786). Bei der Elektrolyse einer concentrirten Kaliumsulfatlösung in der im vorhergehenden Referat angegebenen Versuchsanordnung und unter Anwendung des Stroms einer Accumulatorenbatterie von 3—3½ Ampères scheidet sich im Laufe von 24—48 Stunden eine beträchtliche Menge Kaliumpersulfat in tafelförmigen Krystallen aus. Die Molecularformel ist, aus dem elektrischen Leitungsvermögen einer verdünnten wässerigen Lösung abgeleitet, KSO_4. 100 Theile Wasser von 0° lösen 1.77 Theile Kaliumpersulfat. Das Salz wird beim Erhitzen für sich, ferner von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Hitze rascher, von warmen Säuren leicht und zwar unter Entwicklung von Wasserstoff und Ozon und unter Freigeben von Schwefelsäure zersetzt. Mit Chromsäure und mit Kaliumpermanganat giebt die Lösung keine Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd. Aus Lösungen von Silber-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalzen scheidet die Lösung des Kaliumpersulfats die Superoxyde aus. Ferrosulfat, Ferrocyankalium, Alkohol werden zu den Eisenoxydsalzen, bezw. zu Aldehyd, Salzsäure zu Chlor oxydirt. Aus einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat scheidet sich bei der beschriebenen Versuchsanordnung erst nach Verlauf einiger Tage Ammoniumpersulfat, NH_4SO_4, aus. Beim Auskrystallisiren des in Wasser sehr leicht löslichen Salzes im Vacuum tritt es in, wie es scheint, rhombischen Prismen auf. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 58 Theile Ammonium-

persulfat. Gegenüber Reagentien verhält sich das Ammonium - wie das Kaliumpersulfat. Baryumpersulfat, $Ba(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, stellt man durch Verreiben von Barythydrat mit einer Lösung des Ammoniumsalzes und Austreiben des Ammoniaks durch einen Luftstrom her. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das Baryumpersulfat beim Eindampfen im Vacuum in Prismen aus, die bald monosymmetrisch, bald monoklin aussehen. 100 Theile Wasser lösen bei 0^0 52 Theile des wasserhaltigen und 39 Theile des trockenen Salzes. Alkohol fällt aus der wässerigen Lösung ein in absolutem Alkohol unlösliches Monohydrat $Ba(SO_4)_2 \cdot H_2O$. — Das Bleipersulfat wurde durch Versetzen einer starken Lösung von Baryumsulfat mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure und Eintragen von Bleicarbonat hergestellt. Es krystallisirt, scheinbar mit 3 Mol. Wasser, in undeutlichen Krystallen, ist sehr leicht löslich in Wasser und an der Luft zerfliesslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Bleisuperoxyd. Zinksupersulfat und Kupfersupersulfat sind sehr zerfliesslich und leicht zersetzlich. Supersulfate anderer als der oben erwähnten Alkalien und alkalischen Erden haben sich bisher nicht darstellen lassen. Zum Schluss betont der Verfasser noch, wie sehr die vorliegende Untersuchung dazu beiträgt, die bereits von Berthelot (*diese Berichte* XXIV, Ref. 695) bekämpften Anschauungen Mendelejeff's (*diese Berichte* XV, 242) und Traube's (*diese Berichte* XXIV, 1764), nach welchen ein Säureanhydrid S_2O_7 nicht existiren soll, zu widerlegen. Schotten.

Ueber einige Merkurammoniumverbindungen, von E. Balestra (*Gazz. chim.* XXI, 2, 294—305). Bei Gmelin (p. 837) sind unter anderen folgende von Millon entdeckte Merkurammoniumverbindungen beschrieben: A) $NH_2HgCl, HgCl_2$; B) $4NH_2HgCl, NH_2(HgOHg)Cl$; C) $NH_2HgCl, 2NH_2(HgOHg)Cl_2$. Dieselben sind vom Verfasser nach den Vorschriften von Millon dargestellt und auch analysirt worden, wobei die von Pesci (*diese Berichte* XXIII, Ref. 172) angegebene Methode zur Bestimmung des Merkurammoniumstickstoffs angewendet wurde. Die Verbindung A erhielt Millon, als er zu überschüssiger Sublimatlösung kleine Mengen von Ammoniak hinzufügte; als die von letzteren anzuwendende Menge nimmt man zweckmässig nicht mehr als die Hälfte des zur vollständigen Fällung des vorhandenen Quecksilbers nothwendigen Ammoniaks. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der von Millon demselben erteilten Formel, er erwies sich als ausschliesslich Merkurammonstickstoff enthaltend. Wird er in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält die Flüssigkeit stark saure Reaction; eine solche bemerkt man auch, wenn man zu der Suspension der Verbindung in Wasser Phenolphtaleïn hinzufügt; man bedarf dann, um eine bleibende

Rothfärbung der Flüssigkeit herbeizuführen, derselben Menge Kalilauge wie zur Neutralisation der bei der ersteren Reaction in Freiheit gesetzten Säure. Aus diesem Verhalten lässt sich für die Verbindung A die Formel $Hg_2NCl, 2HCl$ ableiten. Die Verbindung B erhielt Millon in Gestalt eines gelben Pulvers, als er siedende Sublimatlösung zu einem grossen Ueberschuss von Ammoniak fliessen liess. Bei Wiederholung dieses Versuchs wurde ein weisser Niederschlag erhalten, welcher nichts anderes als unschmelzbarer Präcipitat war. Da derselbe beim andauernden Waschen mit Wasser sich allmählich gelb färbt und in Merkurammonchlorid übergeht, so liegt die Möglichkeit vor, dass Millon ein Gemenge dieser beiden Substanzen in der Verbindung B unter den Händen gehabt hat. Die Verbindung C erhielt Millon durch gründliches Waschen der Verbindung A mit Wasser und durch allmählichen Zusatz von Ammoniak zu einem grossen Ueberschuss siedender Sublimatlösung. Nach den Versuchen des Verfassers entstehen nach beiden Methoden verschiedene Verbindungen; keine derselben entsprach der von Millon für C angegebenen Formel. Wäscht man die Verbindung A vollkommen aus, so erhält man ein hellgelbes Pulver, welches nur Merkurammoniumstickstoff enthält und welches, in Wasser suspendirt, beim Zersetzen durch Schwefelwasserstoff der Flüssigkeit stark saure Reaction ertheilt. Die Analyse und die Bestimmung der bei letzterem Vorgange frei werdenden Säure führen zu der Formel $2Hg_2NCl, HgCl_2, H_2O$. Bei 105—110° verliert der Körper die Hälfte seines Wassergehaltes. Die zweite Methode, nach welcher Millon die Verbindung C erhielt, kam in der Weise zur Anwendung, dass zu einer siedenden 7procentigen Sublimatlösung die Hälfte derjenigen Ammoniakmenge gesetzt wurde, welche nothwendig war, um der Sublimatlösung gegen Lakmus neutrale Reaction zu ertheilen. Dem dabei entstehenden hellgelben, amorphen Körper kommt nach der Analyse und seinem sonstigen Verhalten die Formel Hg_2NCl, HCl zu. Suspendirt man den Körper in Wasser und fügt Kalilauge hinzu, bis die Flüssigkeit durch Phenolphtaleïn bleibend roth gefärbt wird, so erhält man Merkurammoniumchlorid Hg_2NCl, H_2O. Bei andauerndem Waschen mit Wasser geht die Verbindung, ebenso wie $Hg_2NCl, 2HCl$, in den vorbeschriebenen Körper $2Hg_2NCl, HgCl_2, H_2O$ über.

Foerster.

Ueber die Grenze der Verbrennung des Wasserstoffs im Stickstoffoxydul, von Cl. Montemartini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1891, II. Sem., 219—222). Die Reaction $H_2 + N_2O = N_2 + H_2O$ findet nach Hempel (*Gasanalytische Methoden*, S. 151) zur Bestimmung des Stickstoffoxyduls zweckmässig Verwendung, indem man das Doppelte bis Dreifache des von N_2O vorhandenen Volumens an Wasserstoff anwendet und das Gemisch verpufft. Gleich wie auch

die Bestimmung von Wasserstoff in grösseren Mengen Luft nach Hempel (loc. cit. 136) bei Gegenwart von Palladiummohr bewerkstelligt werden kann, so gelingt es auch, obige Reaction mit Hülfe von diesem Reagenz bei jedem beliebigen Mengenverhältniss der auf einander wirkenden Gase auszuführen. Da die Bestimmung des Wasserstoffs in grösseren Mengen Stickstoffoxydul bei Ausschluss von Luft geschehen muss, kann der von Hempel zur Bestimmung von Wasserstoff in Luft beschriebene Apparat nicht zur Anwendung kommen. Verfasser beschreibt eine dem von ihm verfolgten Ziel angepasste Anordnung, welche jedoch ohne Zeichnung nicht wiedergegeben werden kann. Die Reaction zwischen Wasserstoff und Stickoxydul bei Gegenwart von Palladiummohr findet auch statt, wenn grössere Mengen freien Stickstoffs vorhanden sind; bei Anwesenheit von Stickoxyd ist jedoch eine quantitative Bestimmung nach jener Reaction nicht ausführbar, da Stickoxyd von Palladiummohr sehr stark absorbirt wird (etwa 420 Vol. NO auf 1 Vol. Pd bei 18°.) Foerster.

Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Oxyde von Molybdän, Wolfram und Vanadin, von J. B. Cammerer (*Chem. Ztg.* XV, 957). Erhitzt man Molybdänsäure mit zweiprocentigem Wasserstoffsuperoxyd, so tritt unter Sauerstoffentwicklung Lösung ein. Beim Verdunsten erhält man eine orangerothe Masse, welche sich in siedendem Wasser wieder löst. Die Lösung ist stark sauer und macht Kohlensäure aus Carbonaten frei. Für die lufttrockene Substanz wurde die Zusammensetzung $2MoO_3 . H_2O . H_2O_2$ ermittelt. Bei Anwendung von Wolframsäure gewinnt man ein gelbes Pulver, welches ebenfalls saure Eigenschaften besitzt und farblose Alkalisalze bildet. Die Analysen ergaben für jene Substanz die Formel $WO_3 . H_2O . H_2O_2$. In ähnlicher Weise reagirt auch Vanadinsäure mit Wasserstoffsuperoxyd. Freund.

Zur Kenntniss der Metall-Kohlenoxyd-Verbindungen, von V. Wartha (*Chem. Ztg.* XV, 915). Verfasser hat das Nickelkohlenoxyd von Mond, Langer und Quincke hergestellt und dabei einige Explosionen beobachtet, weshalb er beim Arbeiten mit dieser Substanz zur Vorsicht mahnt. Freund.

Wirkung der Hitze auf Nitrosylchlorid (Berichtigung), von J. J. Sudborough und J. H. Millar (*Chem. Soc.* 1891, 270). Ein Irrthum in der Berechnung des Dissociationsbetrages (siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 143) wird berichtigt. Schertel.

Elektrische Verdampfung, von William Crookes (*Chem. News* 63, 287—290). In einer Vacuumröhre, welche mit Platinelektroden versehen ist, bedeckt sich das Glas unter dem Einflusse des Inductionsstromes, besonders in der Nähe des negativen Pols, mit

einem Spiegel von metallischem Platin. Der Vorgang ist vergleichba der Verdunstung von Flüssigkeiten und festen Körpern durch den Ein fluss von Temperatur und Druckverminderung. Beim Platin ist e die Elektricität und zwar ein nur geringer Betrag von Elektricitä welche die Moleküle seiner oberen Schichten befähigt, die Anziehungs sphäre der nächstliegenden Moleküle zu überschreiten und sich los zulösen. Verfasser hat in einer U-förmigen, mit Platinelektroden ver sehenen Röhre um jeden der Platindräthe 6 Grain reines Cadmium fest geschmolzen und nach dem Auspumpen der Röhre 35 Minuten de Inductionsstrom durchgehen lassen. Die Enden der Röhre wurde während des Versuches im Luftbade auf 200^0 erwärmt. Nach de bezeichneten Frist war das meiste Cadmium vom negativen Pol verschwunden und hatte sich etwa $^3/_4$ Zoll davon entfernt nieder geschlagen; der Platindraht war rein. Von den 6 Grains Cadmium am positiven Pole hatten sich in 35 Minuten 2.35 Grains, am negativen Pole 5.75 Grains verflüchtigt. Bei einer Temperatur, welche dem Erweichen des Glases nahe war, verflüchtigten sich während $1^1/_2$ Stunden 0.01 Grains Silber am positiven, 0.19 Grains vom negativen Pole. Verfasser hat die Flüchtigkeit verschiedener Metalle unter dem Einflusse des Inductionsstromes bestimmt und mit derjenigen des Goldes verglichen. Dabei waren die Bedingungen so gewählt, dass die Metalle dem Strome gleiche Oberflächen boten und die Temperatur des umgebenden Raumes möglichst wenig überschritten. Wird die Flüchtigkeit des Goldes = 100 g gesetzt, so erhält man folgende Reihe:

Palladium	108.00
Gold	100.00
Silber	82.68
Blei	75.04
Zinn	56.96
Messing	51.58
Platin	44.00
Kupfer	40.24
Cadmium	31.99
Nickel	10.99
Iridium	10.49
Eisen	5.50.

Aluminium und Magnesium erwiesen sich unter den Umständen des Versuches so gut wie nicht flüchtig. — Der Widerspruch, welchen die oben angeführten Versuchsergebnisse bei Cadmium und Silber gegen die in der Tabelle hervortretende Anordnung zu erheben scheinen, erklärt sich durch die Thatsache, dass die Verflüchtigung durch den elektrischen Strom in der Nähe des Schmelzpunktes am grössten ist. Der Ueberblick über die Tabelle lässt erkennen, dass die elektrische

Verdampfung der Metalle im festen Zustande in keinen Beziehungen zu der Schmelzbarkeit, den Atomgewichten oder anderen der bekannten Constanten steht. — Werden Legirungen unter gleichen Umständen dem Inductionsstrome ausgesetzt, so lagern sich die Bestandtheile derselben je nach ihrer relativen Flüchtigkeit in verschiedenen Entfernungen von der negativen Elektrode ab. Aus einer Legirung von Gold und Aluminium wurde Gold allein verflüchtigt und die Oberfläche zeigte die Farbe des Aluminiums. Messing hingegen verflüchtigt sich ohne Scheidung in seine Bestandtheile. — Die von der Elektrode sich lostrennenden Metalltheilchen nehmen keinen Theil an den bekannten Phosphorescenzerscheinungen. Schertel.

Ueber die Spectra, welche während elektrischer Entladungen im Vacuum an den Polen sich zeigen, von E. E. Brooks (*Chem. News* 64, 30—31). In die Vacuumröhren, welche mit Elektroden aus Aluminiumstreifchen versehen sind, werden Metallsalze gebracht. Die während der Entladung an dem negativen Pole beobachteten Spectralerscheinungen sind von derselben Art, wie die Funkenspectra. Schertel.

Ueber die Natur der Lösung, von J. Alfred Wanklyn, W. J. Cooper und William Johnstone (*Chem. News* 64, 27, 39, 51, 146). Aus der Contraction, welche beim Lösen eines festen Salzes in Wasser auftritt, berechnen die Verfasser die Bildung bestimmter Hydrate, welche in der Lösung vorhanden sind. Als solche werden angeführt: $2\,NaCl + H_2O$; $3\,NaBr + H_2O$; $3\,NaJ + H_2O$; $4\,NaHO + 5\,H_2O$; $Na_2SO_4 + 2\,H_2O$; $3\,KCl + 2\,H_2O$; $3\,KJ + H_2O$; $KHO + H_2O$; $K_2SO_4 + 3\,H_2O$ u. a. Schertel.

Die freiwillige Entzündung der Kohle, von Vivian B. Lewes (*Chem. News* 64, 155). Es wird betont, dass die Pyrite in der Kohle zu geringwichtig sind, um durch ihre Oxydation die Kohle auf die Entzündungstemperatur zu erhitzen. Die Entzündungstemperatur der Cannel-Kohle liegt bei 370° C., diejenige von Hartlepool-Kohle bei 408°, von Lignit bei 450°, von »Welsh steam coal« bei 477°. Die freiwillige Entzündung der Kohle wird verursacht durch das Vermögen der Kohle, Sauerstoff zu absorbiren und durch solche Umstände, welche eine Abfuhr der entwickelten Wärme verhindern (vergl. E. Richters *Dingl. Journ.* 195, 315 u. 449; 196, 317. Wagners *J. B.* 1870, 758). Schertel.

Vorläufige Mittheilung über Traube's Sulfurylhyperoxyd, von Douglas Carnegie (*Chem. News* 64, 158—159). Die Mittheilung besteht aus einer Kritik von Traube's Arbeit (*diese Berichte* XXIV, 1764), in welcher mehrfache Ungenauigkeiten nachzuweisen versucht wird. Schertel.

Untersuchungen über das Bleichromat, von Lachaud und C. Lepierre (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 230—232). Bleichromat löst sich reichlich in verdünnter warmer Kalilauge oder Natronlauge und scheidet sich beim Erkalten in orangefarbigen prismatischen Nadeln oder seideglänzenden Büscheln, $PbCrO_4 . PbO$, aus (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 428). Wendet man concentrirte Kalilauge an, und lässt man in derselben das Bleichromat einige Minuten kochen, so erhält man Schüppchen von Bleioxyd (spec. Gew. 9.55). Schmilzt man Bleichromat mit Kalihydrat, so erhält man Bleihyperoxyd,

$$PbCrO_4 + 2KOH = PbO_2 + K_2CrO_4 + H_2.$$

— 5 g Bleichromat liess man mit einer Lösung von 20 g Chromsäure in 70 ccm Wasser kochen. Nach einigen Minuten war das vorher amorphe Chromat vollständig in klinorhombische Krystalle des neutralen Salzes verwandelt. Trägt man in 200 g geschmolzenes Chlornatrium etwa 20 g Bleichromat ein, und erhält die Schmelze zwei Stunden lang in lebhafter Rothgluth, so erhält man zwei verschiedene krystallisirte Salze, ein dunkelrothes, welches den Boden des Tiegels einnimmt und mit Melanochroït, $2PbCrO_4 . PbO$, identisch ist, und ein orangefarbiges, dessen Analyse auf die Formel $Pb_4Cr_5O_{16}$ hinweist.

Schertel.

Beitrag zur Elektrolyse der Zinksalze, von G. Nahnsen (*Berg- u. Hüttenm. Zeitg.* 1891, 393—397). Kiliani hatte beobachtet, dass man Zink bei der Elektrolyse um so leichter in cohärenter Form erhalte, je grösser die Stromdichte ist; die Niederschläge, welche er erhielt, waren schwammig, so lange an der Kathode auch Wasserstoff auftrat. Verfasser wollte prüfen, ob die Ursache, dass der Niederschlag schwammig ausfällt, in der Oxydbildung liege, d. h. in der secundären Zersetzung des Wassers durch das ausscheidende Zink an der Kathode. Eine Elektrolyse, welche bei 20° C. und einer Stromdichte von 6.64 Amp./qm vorgenommen wurde (die Anode bestand aus Zink, die Kathode aus Messing, als Elektrolyt diente Zinkvitriollösung) ergab Wasserstoffentwickelung an der Kathode und völlig schwammiges Metall. Ein zweiter, mit einer Stromdichte von 159.4 Amp./qm angestellter Versuch, bei welchem die übrigen Umstände dieselben wie beim ersten Versuche waren, liess keine Spur Wasserstoff bemerken und ergab einen festen weissen Zinkniederschlag Bei einem dritten Versuche, bei welchem die Bedingungen des zweiten herrschten, durch einen Zusatz von Schwefelsäure jedoch eine primäre Wasserstoffentwickelung eingeleitet war, wurde ebenfalls festes und weisses Zink gewonnen. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Bildung von Zinkoxyd in Folge secundärer Wasserzersetzung die schwammige Beschaffenheit des Zinkniederschlages verursacht, dass durch Vergrösserung der Stromdichte diese Erscheinung verhindert

wird, und dass primär auftretender Wasserstoff der Ausscheidung des Zinks in cohärenter Form nicht entgegenwirkt. — Die Bildung von Zinkoxyd findet um so lebhafter statt, je höher die Temperatur des Elektrolyten ist. Wie die Beschaffenheit des Zinkniederschlages durch Stromdichte und Temperatur bedingt wird, zeigt folgende Zusammenstellung der Versuchsergebnisse:

Amp./qm	+ 1°	10°	20°	30°
10	fest	schwammig	schwammig	—
50	»	beginnend schwammig	schwammig	—
100	»	fest	beginnend schwammig	schwammig
150	—	fest	fest	beginnend schwammig
200	—	fest	fest	fest.

Beträchtlichen Einfluss auf die Beschaffenheit des Niederschlages übt auch die Grösse der Elektroden. Wählte man grössere Elektroden (½—1 qm), so erhielt man schon mit geringen Stromdichten, welche an kleinen Kathoden schwammiges Metall lieferten, gutes Zink.

Schertel.

Ueber Didym verschiedenen Ursprungs, von C. M. Thompson (*Chem. News*. 64, 167). Krüss und Nilson (*diese Berichte* XX, 2134b, 3067b) und später Kiesewetter und Krüss (*diese Berichte* XXI, 2310) haben in Untersuchungen über die Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden die Beobachtung gemacht, dass fast jedes der Absorptionsbänder so weitgehende Veränderlichkeit zeige, dass die Zahl der Elemente bedeutend vergrössert werden müsse. Verfasser wiederholte die Versuche mit dem Didym haltenden Bruchtheile des Yttrotitanites von Arendal und des Gadolinits von Hitterö und fand die Absorptionsspectra beider durchaus gleichartig und identisch mit dem, welches als gewöhnliches Didymspectrum zu bezeichnen ist. Auch Didym aus Orthit und Monazit zeigte beim Vergleiche mit Didym aus Cerit keine wesentlichen Verschiedenheiten. Schertel.

Ueber die explosiven Eigenschaften des Trinitrotoluols von C. Häussermann (*Zeitschr. f. angew. Chemie* 1891. 508—511). Im Laufe der letzten Jahre ist das α-Trinitrotoluol wiederholt für sich oder in Mischung mit anderen Körpern für Sprengzwecke vorgeschlagen worden; die Abhandlung enthält eine auf Grund von Versuchen ausgeführte Prüfung, in wieweit die auf die explosiven Eigenschaften des Präparates gesetzten Hoffnungen berechtigt sind. Das Trinitrotoluol ist durch Reibung oder durch Schlag kaum zu entzünden; es erfolgt dabei höchstens eine unvollständige Zersetzung; bei dem langsamen Erhitzen an der Luft schmilzt es zunächst und ver-

dampft dann, wobei es sich entzündet und mit stark russender Flamme brennt. Erhitzen im Reagensrohr kann leichte Verpuffung veranlassen. Kräftige Explosionswirkungen werden aber erzielt, wenn das Präparat, in einer Zinkblechbüchse eingeschlossen, durch eine Zündschnur mit detonirendem Knallquecksilber in Verbindung steht; es schliesst sich hier den gebräuchlichen Sprengstoffen in seiner Wirkung an und übertrifft das Hexanitrodiphenylamin, Tetranitronaphtalin und Trinitro-*m*-Kresol. Die Art der Zersetzung, bei welcher ein leichter Rauch entsteht, ist nicht näher studirt worden; wahrscheinlich findet dabei die Abscheidung von Kohle statt, da es für die vollständige Verbrennung an Sauerstoff fehlt. Die Brisanz des Körpers wird durch Zusatz von Ammoniumnitrat zwar gemässigt, immerhin hat ein solches Gemisch aber bemerkenswerthe Eigenschaften als Sprengmaterial, und es gewährt, wie es scheint, dem Securit (dessen Grundlage Dinitrobenzol ist) gegenüber gewisse Vortheile. Mylius.

Ueber ein dreifaches Salz der salpetrigen Säure, $PbCuK_2(NO_2)_6$ von van Lessen. (*Rec. trav. chim.* X, 13). Wenn man wässerige Lösungen von salpetersaurem Kupfer und essigsaurem Blei mit einem Ueberschuss von Kaliumnitrit mischt und Essigsäure zufügt, so entstehen kubische Krystalle, welche, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet, schwarzgrün und glänzend sind. Durch Lösen in Wasser erleiden diese Krystalle, welche den Analysen zufolge die Zusammensetzung $PbCuK_2(NO_2)_6$ besitzen, anscheinend eine Zersetzung. Freund.

Organische Chemie.

Ueber Dibenzylketon, von S. Young (*Chem. Soc.* 1891, I, 621—626). Das Dibenzylketon wurde nach dem Vorgang von Popow (*diese Berichte* VI, 560) durch trockne Destillation von phenylessigsaurem Kalk hergestellt. Mit Hülfe eines zweckmässig construirten, das Hindurchleiten eines Stroms von Kohlensäure gestattenden Apparates wurde eine Ausbeute von 77 pCt. erreicht. Dibenzylketon siedet bei 330.55° corr. und schmilzt bei 33.9°. Schotten.

Ueber die Dampfspannung des Dibenzylketons, von S. Young (*Chem. Soc.* 1891, I, 626—629). Das Dibenzylketon eignet sich für die Herstellung constanter Temperaturen zwischen 280 und 330°. Im Vorliegenden hat der Verfasser die Dampfspannung des Dibenzylketons

für die Temperaturen von 230—330° bestimmt und den gefundenen Zahlen die nach der Biot'schen Formel berechneten gegenübergestellt. Die beiden Reihen zeigen eine befriedigende Uebereinstimmung.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen, von A. G. Perkin (*Chem. Soc.* 1891, I, 634—648). Beim Eintragen von Anthracen in ein Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure und 2 Th. Nitrobenzol entsteht Anthrachinon, Nitrosoanthron und Nitrosonitroanthron (vergl. *diese Berichte* XIII, 1585 und XIV, 467). Das letztere geht bei der Behandlung mit einer warmen alkoholischen Lösung von Schwefelnatrium in Nitrosoanthron über. Trägt man fein gepulvertes Anthracen in ein Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure, 2 Th. Nitrobenzol und 3 Th. Alkohol ein, so erhält man Anthracenäthylnitrat, $C_6H_4<{CH(OC_2H_5) \atop CH(NO_2)}>C_6H_4$. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, platten Nadeln; leicht löslich in Benzol und Chloroform, mässig leicht löslich in Alkohol und in Essigsäure. Es schmilzt bei 160° und zersetzt sich, wenige Grade höher erhitzt, unter Bildung von nitrosen Dämpfen und von Anthrachinon. Diese Zersetzung findet in geringerem Grade auch schon bei 100° und beim Erhitzen mit Alkohol und mit Essigsäure statt. Auch Chromsäure und rauchende Salpetersäure verwandeln es in Anthrachinon. Heisse alkoholische Kalilauge verwandelt das Anthracenäthylnitrat in das bei 224 bis 225° schmelzende Pseudonitrosoanthron, $C_6H_4<{C(OH) \atop \vdots \atop C(NO)}>C_6H_4$. Dieser in Alkalien lösliche Körper liefert ein in Alkalien unlösliches Acetylpseudonitrosoanthron, Schmp. 153—154°. Erhitzt man das Anthracenäthylnitrat mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so destillirt Jodäthyl und in der Retorte bleibt Dihydroanthracen. Ersetzt man in der oben angegebenen Reaction den Aethylalkohol durch Methylalkohol, so erhält man das bei 183° schmelzende Anthracenmethylnitrat, welches unter der Einwirkung von Alkalien in demselben Sinne zerlegt wird, wie das Aethylderivat.

Schotten.

Untersuchungen über die Terpene. Ueber Camphen, von J. E. Marsh und J. A. Gardner (*Chem. Soc.* 1891, I, 648—655). Auf einen diesbezüglichen Einwand von Wallach (*Lieb. Ann.* 264, 6) erwidert der eine der Verfasser, dass bei der Herstellung des Camphens durch Erhitzen von Terpenhydrochlorid mit Kaliumacetat und Eisessig auf 250° (*diese Berichte* XXIV, Ref. 155) eine Zersetzung des Camphens in Folge des Erhitzens auf die genannte hohe Temperatur nicht beobachtet worden sei. Bei der Behandlung von Camphen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure haben die Verfasser entgegen einer Angabe von Riban die Bildung von Campher nicht beobachten können,

ebensowenig bei der Behandlung mit Salpetersäure. Beim Erwärmen von Camphen mit mässig verdünnter Salpetersäure entsteht die dreibasische Camphosäure (camphoic acid) $C_{10}H_{14}O_6$; sie krystallisirt aus Aether in farblosen Krystallen. Bei 184—185° schmilzt sie unter Zersetzung. Fährt man mit dem Erhitzen fort, so destillirt unter Entweichen von Kohlensäure und Wasser bei etwa 300° Pyrocamphosäureanhydrid, $C_9H_{12}O_3$, Schmp. 178—179°. Heisse Lauge verwandelt das Anhydrid in die bei 209° schmelzende Pyrocamphosäure, eine zweibasische Säure. Der Campho- und Pyrocamphosäure geben die Verfasser die Constitutionsformeln:

$$C_5H_{10}\langle\begin{matrix}C(CO_2H)_2\\ \vdots \\ CH.CO_2H\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_5H_{10}\langle\begin{matrix}CH.CO_2H\\ \vdots \\ CH.CO_2H\end{matrix}.$$

Mit dem Pyrocamphosäureanhydrid destillirt die in Alkohol leichter lösliche oder auch durch Soda von jenem trennbare Isopyrocamphosäure, welche gegen 160° schmilzt und bei weiterem Erhitzen grösstentheils unzersetzt destillirt. Wenn man Camphen mit Phosphorpentachlorid unter Anwendung von Phosphortrichlorid oder -oxychlorid als Verdünnungsmittel am Rückflusskühler längere Zeit erhitzt, so erhält man eine unter 18 mm Druck bei etwa 170° siedende und in der Kälte erstarrende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}PCl_3$, die bei der Behandlung mit heisser Natronlauge in die einbasische Säure $C_{10}H_{14}ClPO_2H_2$ übergeht. Die Säure wurde indess aus der wässerigen Lösung nicht isolirt.

Schotten.

Untersuchungen in der Triazinreihe, von R. Meldola und M. Forster (*Chem. Soc.* 1891, I, 678—713). Das Diphenylnaphtotriazin, für welches die Verfasser, wie früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 501), die Formel $C_{10}H_6\langle\begin{matrix}N\,.\,NC_6H_5\\ \vdots \quad \vdots \\ N\,.\,CH.C_6H_5\end{matrix}$ in Anspruch nehmen, wird unter der Einwirkung von Brom und von Salpetersäure in einheitliche Producte nicht übergeführt; substituirte Diphenylnaphtotriazine wurden daher auf synthetischem Wege hergestellt. Az-*o*-Nitrophenyl-ald-Phenylnaphtotriazin entsteht beim Erhitzen von *o*-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin (*diese Berichte* XXIV, Ref. 765) mit Eisessig und Benzaldehyd und zwar, wie es scheint, in zwei physikalisch oder stereochemisch isomeren Formen. In analoger Weise wurde die *m*- und die *p*-Verbindung hergestellt; erstere tritt ebenfalls in zwei Formen auf. Die Nitrotriazine sind basische Substanzen; ihre Chlorhydrate fallen nach dem Auflösen der Basen in heissem, salzsäurehaltigem Alkohol beim Erkalten in Krystallen aus. Verfasser beschreiben ferner die analog zusammengesetzte *p*-Sulfosäure, das Az-*p*-Chlor- und Az-*p*-Bromphenyl-ald-Phenylnaphtotriazin, das Az-*m*-Nitrophenyl-ald-*m*-Nitrophenylnaphtotriazin und die ana-

loge Diparaverbindung, das Az-p-Nitrophenyl-ald-Methylnaphtotriazin, das Az-o-Methoxyphenyl-ald-phenylnaphtotriazin, das Az-β-Naphtyl-ald-phenylnaphtotriazin, das Az-Phenyl-ald-p-nitrophenylnaphtotriazin und das Az-Phenyl-ald-m-nitrophenylnaphtotriazin. Die oben zuerst genannten drei Az-Nitrophenyl-ald-phenylnaphtotriazine liefern bei der Reduction mit Zink und alkoholischer Salzsäure Benzenyl-α-β-naphtylendiamin (*Lieb. Ann.* **263**, 313); bei der Reduction der m-Nitroverbindung entstehen ausserdem das Amidotriazin, $C_{23}H_{16}N_3 . NH_2$, und das Azoxytriazin $(C_{23}H_{16}N_3N)_2O$. Die theoretischen Erörterungen über den Verlauf des Reductionsprocesses mögen im Original nachgelesen werden.

Schotten.

Ueber die Einwirkung des Pikrylchlorids auf Amine in Gegenwart von Alkali, von G. S. Turpin (*Chem. Soc.* 1891, I, 714—725). Pikrylchlorid wirkt je nach dem Charakter des Amins in verschiedener Weise ein, wenn es mit einer alkoholischen Lösung des Amins oder dessen Chlorhydrats in Gegenwart von Alkali zusammengebracht wird. Stark basische Amine liefern mit fast quantitativer Ausbeute und schon in der Kälte das betreffende Pikrylamin, während z. B. Methylanilin und Diphenylamin nur in der Wärme und in Gegenwart von Natriumacetat eine geringe Menge der Pikrylverbindung liefern, in der Hauptsache aber in die pikrinsauren Salze übergeführt werden. Auf dem bezeichneten Wege hat der Verfasser dargestellt: Pikrylamid, Pikrylanilin, Pikroseptecylamin, Schmp. 86°; Pikryl-α-naphtylamin, Schmp. 197°; Pikrylpiperidin, Schmelzpunkt 106°; Pikrylmethylanilin, Schmp. 108°; Pikryldiphenylamin, Schmp. 62°; Pikrylsulfanilsaures Natron, mit $2^1/_2$ Mol. aq. krystallisirend. Pikryl-p-amidophenol, Schmp. 174°, und dessen Acetyl-, Benzoyl- und Methyläther. Pikryl-o-amidophenol, Schmp. 175°, konnte nur durch Digestion von Pikrylchlorid mit einer Benzollösung von o-Amidophenol hergestellt werden; denn unter der Einwirkung von Alkalien geht es in das in dunkelpurpurrothen, bei 213° schmelzenden Nadeln krystallisirende Dinitrophenazoxin,

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown\ O\ \diagup \end{matrix} C_6H_2(NO_2)_2,$$

über. Das letztere löst sich in heissen ätzenden Alkalien und in alkoholischem Ammoniak mit tiefblauer Farbe, fällt aber beim Erkalten unverändert wieder aus; in Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich. Der Imidwasserstoff lässt sich durch Acetyl nicht ersetzen. Die weitere Untersuchung dieses Körpers, dessen Bildung analog den von V. Meyer (*diese Berichte* XXII, 319) und von Lellmann und Schmidt (*diese Berichte* XX, 3154) beobachteten Reactionen erfolgt, wird in Aussicht gestellt.

Schotten.

Untersuchungen über die Terpene. II. Ueber Terpentin, von J. E. Marsh und J. A. Gardner (*Chem. Soc.* 1891, I, 725—730). Australen sowohl als Terebenthen erfahren beim Aufbewahren nach einer Destillation eine geringe Steigerung des Rotationsvermögens. Das Rotationsvermögen ist bei den höher siedenden Fractionen geringer als bei den zuerst übergehenden Antheilen. Salzsäure verringert die Dextrorotation des Australens und steigert die Lävorotation des Terebentens. Verfasser bestreiten die Richtigkeit der Auffassung des flüssigen Terpentinhydrochlorids als eines Gemisches des starren mit Dipentendihydrochlorid seitens Wallach, weil sie nie die verlangte Menge Salzsäure gefunden haben und weil das flüssige Hydrochlorid des Terebentens stärker nach links dreht, als dieses selbst, während das Hydrochlorid des Australens schwächer nach rechts dreht als das Australen selbst. Dipenten haben die Verfasser nur nach Behandlung des Australens, nicht des Terebentens mit Chlorwasserstoff gefunden. Australen liefert das krystallisirte Hydrochlorid viel leichter, wenn es frisch destillirt und wenn es erwärmt wird, als nach Verlauf einer gewissen Zeit und in der Kälte. Wird das krystallisirte Terpentinhydrochlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 250° erhitzt, so geht es in das isomere Camphenhydrochlorid über.

Schotten.

Ueber Diphenylisobernsteinsäure und β-Diphenylpropionsäure, von G. G. Henderson (*Chem. Soc.* 1891, I, 731—736). Wenn Natriummalonsäureester mit einer Lösung von Bromodiphenylmethan in Benzol am Rückflusskühler erwärmt wird, so bildet sich neben Bromnatrium Diphenylisobernsteinsäureester, $CH(C_6H_5)_2 . CH(CO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 54°. Die durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge hergestellte Diphenylisobernsteinsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen, Schmp. 173°, leicht löslich in Alkohol und ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Mit Metalloxyden bildet sie gut krystallisirte Salze. Wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt die Säure in Kohlensäure und β-Diphenylpropionsäure. Die letztere krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, in Wasser wenig löslichen Nadeln, Schmp. 151°. Auch ihre Salze und der Aethylester, Schmp. 63°, sind im krystallisirten Zustand gewonnen worden.

Schotten.

Darstellung und Eigenschaften des Fumarsäuremonoäthylesters und des Maleïnsäuremonoäthylesters, von J. Shields (*Chem. Soc.* 1891, I, 736—743). Wenn man 1 Aequivalent alkoholische Kalilauge allmählich unter Umschütteln in eine alkoholische Lösung von Diäthylfumarsäureester einträgt, so bildet sich neben wenig fumarsaurem Kali der Fumarsäuremonoäthylester. Er krystallisirt aus heissem Wasser in rectangulären Platten, Schmp. 70°. In einer Lösung von Chloroform nimmt er zwei Atome Brom auf und geht

in den bei 68° schmelzenden Dibrombernsteinsäuremonoäthylester über. Der saure Maleïnsäureester lässt sich in derselben Weise herstellen, wie der saure Fumarsäureester; indess empfiehlt es sich mehr, Maleïnsäureanhydrid mit überschüssigem Alkohol kurze Zeit zu erwärmen und die Lösung durch Eintragen von trockenem Kaliumcarbonat zu neutralisiren. Der aus dem umkrystallisirten Kaliumsalz abgeschiedene saure Ester ist in Wasser sehr leicht löslich und wurde nicht im krystallisirten Zustand erhalten. Bei der Behandlung mit Brom liefert er, indem ein Theil in den isomeren Fumarsäureester übergeht, eine geringe Menge des oben genannten sauren Dibrombernsteinsäureesters. Ob der als Hauptproduct entstehende Syrup der saure Isodibrombernsteinsäureester ist, bleibt vorläufig unentschieden. (Vergl. auch *diese Berichte* XV, 1844.) Schotten.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf die Aethylester organischer Säuren, von S. Ruhemann (*Chem. Soc.* 1891, I, 743 bis 749). Die Leichtigkeit, mit welcher Aconitsäureester unter der Einwirkung des Ammoniaks in ein Pyridinderivat, das Citrazinamid, übergeführt wird (*diese Berichte* XXIII, 831), hat die Verfasser veranlasst, die Ester von der Aconitsäure analog zusammengesetzten Säuren derselben Behandlung zu unterwerfen. Nach der Behandlung von Glutaconsäureester (*Ann. Chem.* 222, 249) mit Ammoniak konnten die Verfasser das erwartete $\alpha\alpha^1$-Dihydroxypyridin nicht isoliren. Der Aethylester der Dicarboxyglutaconsäure wird unter der Einwirkung von concentrirtem, wässerigem Ammoniak nur zu einem kleinen Theil in das in farblosen Nadeln krystallisirende Dihydroxydinicotinamid, $C_5HN(.OH)_2(CONH_2)_2$, übergeführt; in der Hauptsache aber wird er unter Bildung von Alkohol, Malonamid und Amidoäthylendicarbonsäureester, $H_2N.C = C(CO_2C_2H_5)_2$, gespalten. Letzterer krystallisirt aus Wasser, in welchem er sich leicht löst, in farblosen Prismen, Schmp. 66°. Derselbe Ester entsteht neben Benzylmalonamid bei der Behandlung von Benzyldicarboxyglutaconsäureester mit Ammoniak. Durch Verseifen des Amidoäthylendicarbonsäureesters mit Barytwasser wurde ein Baryumsalz von der Formel $C_4H_2O_5Ba$ erhalten. Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Schleimsäure; V. Muconsäure, von S. Ruhemann und S. F. Dufton (*Chem. Soc.* 1891, I, 750 bis 755). Muconsäureester nimmt in einer Chloroformlösung leicht zwei Atome Brom auf und wird zu Dibromhydromuconsäureester, Schmp. 84°. Dieser wird von alkoholischer Kalilauge in das bei 254° schmelzende Lacton der Bromhydroxyhydromuconsäure übergeführt. Behandelt man den Muconsäureester in Chloroformlösung mit Brom im Sonnenlicht, so bildet sich Tetrabromadipinsäureester, Schmp. 70°. — Schleimsäure, ihrer Constitution nach eine Tetra-

hydroxyadipinsäure, hat sich durch Ueberführen in die Salze de Chinins, Cinchonins und Strychnins in zwei optisch active Com ponenten nicht zerlegen lassen. Die von Malaguti als Paraschleim säure angesprochene, durch Eindampfen von Schleimsäure mit Wasse erhaltene Säure ist nach Ansicht der Autoren ein Lacton der Schleim säure. (Vergl. auch E. Fischer, *diese Berichte* XXIV, 2136.)

Schotten.

Ueber Orthochinolinhydrazin von S. F. Dufton (*Chem. Soc* 1891, I, 756—759). Das Orthochinolinhydrazin wurde aus *o*-Amido-chinolin durch Diazotiren und Reduciren mit Zinnchlorür hergestellt Es bildet ein schwer lösliches Doppelsalz mit Zinnchlorür und ein leicht lösliches, in starken gelben Prismen krystallisirendes Chlorhydrat $C_9H_9N_3 . 2HCl$. Aus der Lösung des Chlorhydrats wird die freie Base durch Natriumacetat in Form feiner, gelber, bei 64° schmelzender Nadeln ausgeschieden. Mit Kaliumcyanat setzt sich das Chlorhydrat unter Bildung von *o*-Chinolinsemicarbazid, Schmp. 235°; mit Brenztraubensäure unter Bildung des Hydrazons, Schmp. 174°, um. Das Hydrazon geht beim Kochen mit Salzsäure in *o*-Chinindol-α-carbonsäure, Schmp. 286°, über.

Schotten.

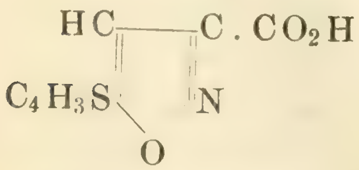
Ueber die Anwendung des Natriumhypophosphits zur Umwandlung der Diazoverbindungen bei der Sandmeyer'schen Reaction, von A. Angeli (*Gazz. chim.* XXI, 2, 258—262). A. Cavazzi hat gefunden (*diese Berichte* XIX, Ref. 528), dass unterphosphorige Säure Kupferchlorid zu Kupferchlorür reducirt. Verfasser knüpft daran an und schlägt vor, statt der von Sandmeyer angewandten Lösungen der Kupferhalogenüre oder statt des von Gattermann empfohlenen Kupferstaubes Lösungen von Kupfersulfat anzuwenden, welche, mit einer genügenden Menge der betreffenden Halogenwasserstoffsäure und von Natriumhypophosphit versetzt, die Stelle der Lösungen der Kupferhalogenüre zweckmässig vertreten können. Versuche, bei welchen die genannte Methode zur Darstellung von Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrobenzol aus Anilin angewandt wurde, ergaben, dass sich auf diese Weise sehr bequem und mit recht guten Ausbeuten arbeiten lässt.

Foerster.

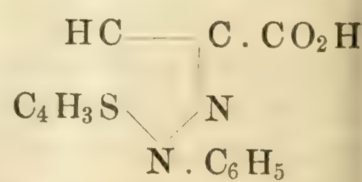
Ueber einige Derivate des Acetothiënonoxalesters, von S. Salvatori (*Gazz. chim.* XXI, 2, 268—294). Die von Angeli vor urzem beschriebene Acetothiënonoxalsäure (*diese Berichte* XXIV, Ref. 627) kann einfacher als durch Verseifen des Acetothiënonoxalesters durch directe Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acetothiënon und Oxalessigester erhalten werden. Die Darstellungsweise entspricht ganz dem Verfahren, nach welchem E. Brömme und L. Claisen (*diese Berichte* XXI, 1132) die Acetothiënonoxalsäure gewonnen haben. Das Kupfersalz der Säure ist in warmem Alkohol ziemlich löslich

und wird aus dieser Lösung durch Wasser im Zustande der Reinheit abgeschieden. Setzt man concentrirtes Ammoniak zur alkoholischen Lösung des Acetothiënonoxalesters oder fügt man die ätherische Lösung des Esters zu alkoholischem Ammoniak, so erhält man kleine Krystalle einer in Alkohol, Benzol und Essigäther löslichen, in Wasser, Aether und Ligroïn unlöslichen, wenig beständigen Verbindung vom Schmp. 125°. Dieselbe ist nach der Gleichung $C_{10}H_{10}SO_4 + 2NH_3 = C_{10}H_{16}N_2SO_4$ entstanden und ist vermuthlich vom Typus der Aldehydammoniake. Salpetrige Säure wirkt auf Acetothiënonoxalester nicht in der Weise ein, dass eine Isonitrosoverbindung entsteht; es findet vielmehr unter ihrem Einfluss eine Abspaltung von α-Thiophensäure statt. — Phenylhydrazin reagirt in der Wärme mit Acetothiënonoxalester in der für β-Ketonsäuren eigenthümlichen Weise unter Bildung eines Pyrazolderivates, des Thiënylpyrazolcarbonsäureäthers $C_{16}H_{14}SN_2O_2$; derselbe krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Prismen (a : b : c = 1.1770 : 1 : 0.7162; $\beta = 64^0 10'$), welche ausser in Wasser und Ligroïn in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 81° schmelzen. Durch Verseifen geht der Aether leicht in Thiënylphenylpyrazolcarbonsäure über, welche aus Alkohol im triklinen System krystallisirt. Sie giebt mit Lösungen von Ag, Cu, Hg, Zn, Pb, Ba und Fe Niederschläge, welche zum Theil in Ammoniak löslich sind, das Silbersalz ist eine weisse, käsige Fällung. Die Säure schmilzt bei 195°; einige Grade höher zersetzt sie sich, indem Kohlensäure entweicht und bei höherer Temperatur, über 300°, ein gelbes Oel übergeht, welches in der Vorlage erstarrt. Aus Spiritus krystallisirt dieser Körper, in welchem Thiënylphenylpyrazol vorliegt, in Nadeln vom Schmp. 54°; er ist in Alkohol, Aether, Benzol, Essigäther sehr leicht, in Ligroïn und Wasser nur wenig löslich und giebt die Knorr'sche Pyrazolreaction. Als tertiäre Base giebt die Verbindung ein aus Wasser in farblosen Prismen vom Schmp. 173°—174° krystallisirendes Jodäthylat; aus der Lösung der Base in concentrirter Salzsäure fällt Platinchlorid ein flockiges Platinsalz. — Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetothiënonoxalester hat Angeli (*diese Berichte* XXIV, 233) schon studirt und ist dabei zum Thiënylisoxazolcarbonsäureäther $C_{10}H_9NO_3S$ gelangt. Durch Verseifen geht der letztere leicht in Thiënylisoxazolcarbonsäure über, welche nur in Ligroïn schwer löslich ist und auch in Wasser sich reichlich beim Erwärmen auflöst; sie schmilzt bei 177°, die Lösung ihres Ammoniumsalzes fällt die Lösungen von Ag, Cu, Pb, Hg, Ba, Fe, nicht aber die von Zn und Mg. Lässt man eine alkalische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat auf eine schwach alkalische Lösung von Acetothiënonoxalsäure an einem kühlen Orte 5—6 Stunden einwirken und bemisst die Concentration der Flüssigkeit so, dass 1 g Säure in

30—40 ccm der Flüssigkeit gelöst ist, so erhält man nach vorsichtigem Ansäuern der Lösung nach einiger Zeit Krystalle des Oxims der Acetothiënonoxalsäure, welche man reinigt, indem man sie in Aether löst, den Aether verdunsten lässt und die zuerst anschiessenden prismatischen Krystalle von der Mutterlauge trennt. Dieselben schmelzen bei 110—112° und gehen sehr leicht, schon in vacuo oder beim Erwärmen, selbst mit Lösungsmitteln, in die oben beschriebene Isoxazolverbindung über; dieselbe erhält man auch, wenn man mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid zu einem Acetylderivat des Oxims zu gelangen sucht. Der Körper erhält 1 Mol. chemisch gebundenes Wasser, indem eine CO-Gruppe in $-C(OH)_2-$ übergegangen ist. Erhitzt man Thiënylisoxazolcarbonsäure, welche ja durch Erwärmen des Oxims entsteht, — am besten nur kleine Mengen 0.02—0.03 g auf einmal, — so entweichen unter schwacher Verpuffung Kohlensäure und weisse Dämpfe. Die letzteren schlagen sich an den Gefässwandungen nieder und werden nebst dem Rückstande mit verdünnter Sodalösung aufgenommen. Salzsäure fällt diese Lösung; durch Umkrystallisiren des Niederschlages aus Wasser und Spiritus erhält man Schüppchen vom Schmp. 137° und der Zusammensetzung $C_7H_5 . SON$. Die Eigenschaften der Verbindung sprechen dafür, dass in ihr Cyanacetothiënon $C_4H_3S\,CO . CH_2 . CN$ vorliegt. Zur Gewissheit wird dies, wenn man das Verhalten der Acetothiënonoxalsäure mit demjenigen der Acetophenonoxalsäure vergleicht. Auch von dieser gelingt es, ein Oxim zu erhalten, wenn man die alkalische Lösung der Säure mit Hydroxylamin 3 Stunden digerirt; es krystallisirt aus Aether in Prismen vom Schmp. 98°—100° und geht noch leichter als das vorige Oxim in die entsprechende Isoxazolverbindung über. Es enthält gleich jenem Oxim 1 Mol. chemisch gebundenes Wasser. Durch Erhitzen der aus dem Oxim entstehenden Phenylisoxazolcarbonsäure erhält man ganz ähnlich wie bei der oben für die Thiënylisoxazolcarbonsäure beschriebenen Reaction einen Körper, welcher sich als identisch erweist mit dem von Haller und von Claisen und Stock (*diese Berichte* XXIV, 130) beschriebenen Cyanacetophenon. Aus diesem Befunde lässt sich mit einiger Sicherheit schliessen, dass in der That bei obiger Reaction Cyanacetothiënon vorlag. Daraus ergiebt sich für das Oxim der Acetothiënonoxalsäure die Formel $C_4H_3S . C(OH)_2 . CH_2 . C(NOH) . CO_2H$ und für die Thiënylisoxazolcarbonsäure die Constitution:



. Eine analoge Formel:



kommt offenbar der Phenylthiënylpyrazolcarbonsäure zu. Es ist bemerkenswerth, dass die Oxime der Acetothiënon- und Acetophenonoxal-

säure, welche ihrer Constitution nach offenbar der Fettreihe angehören, sehr leicht in Isoxazolverbindungen, sehr schwer aber in die betreffenden Nitrile übergehen, ein Verhalten, welches dem bisher an den Oximen der Fettreihe beobachteten zuwiderläuft. Man wird daher den beschriebenen Oximen die α-Configuration zuertheilen müssen.

Foerster.

Ueber die Constitution des Fraxins und des Fraxetins, von Körner und Biginelli (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1891. II *Sem.* 107—109). Das Fraxetin, $C_{10}H_8O_5$, welches aus Alkohol krystallisirt den Schmp. 227^0 besitzt, unterscheidet sich von Aeskuletin, mit dem es theilweise gleichzeitig in der Natur vorkommt, durch den Mehrgehalt einer Methoxylgruppe. Dieselbe lässt sich auch nach der Zeisel'schen Methode im Fraxetin nachweisen. Dass in demselben, wie zu vermuthen ist, ein Aeskuletinderivat, also ein Dioxycumarin, vorliegt, erweist sich, wenn man das Fraxetin mit Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung methylirt, wie es Will für das Aeskuletin gethan hat. Das Dimethylfraxetin krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden, etwas gelblichen Tafeln vom Schmp. 103^0—104^0. Dieselben sind trimetrisch: $a:b:c = 0.7045:1:0.4096$. Mit Jodmethyl und Kali im Rohr erwärmt, geht die Verbindung in Tetramethoxyzimmtsäuremethyläther über. Derselbe lässt sich im Rohr bei 100^0 verseifen und giebt eine in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht, in Wasser schwer lösliche Säure, deren Baryumsalz in Wasser sehr löslich ist. Diese Verbindungen sollen weiter studirt werden, und alsdann soll die Synthese des Fraxetins in Angriff genommen werden.

Foerster.

Einwirkung der Wärme auf das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrazols und auf die Chloroplatinate der Pyrrodiazolone und der Pyrrodiazole, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1891. II *Sem.* 157—166). Das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrazols krystallisirt aus Salzsäure in dicken, orangerothen Platten mit 2 Mol. H_2O, aus Salzsäure aber, welche freies Platinchlorid enthält, in orangegelben, spitzwinkeligen Prismen mit 3 Mol. H_2O. Beim Erhitzen verhält es sich genau so, wie es Balbiano für eine Reihe von Chloroplatinaten anderer Pyrazolbasen beschrieben hat (*diese Berichte* XXIV, Ref. 907). Aehnlich den letzteren verhält sich auch das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrrodiazolons. Dasselbe erhält man, wenn man die Base mit Platinchlorid zusammen in wenig warmer rauchender Salzsäure löst; beim Erkalten krystallisiren dicke Prismen, welche 4 Mol. H_2O enthalten und durch Wasser dissociirt werden. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser und bei 160^0 4 Mol. Salzsäure. Der zur Bildung von zweien derselben nöthige Wasserstoff, welcher aus dem Molekül der Base genommen werden muss, kann nur der Imidowasserstoff des

Phenylmethylpyrrodiazolons sein, da andere Wasserstoffatome im Ker nicht vorhanden sind. Man muss also in diesem Falle annehmen, das bei der Entstehung der Verbindung $(C_9H_8ON_3)_2PtCl_2$ das Platin i die Imidogruppe der Base eingreift, da es ausgeschlossen sein dürft dass dieser Eingriff in der Methyl- oder der Phenylgruppe erfolg Interessante Aufschlüsse über den Mechanismus der in Rede stehende Reaction sind von dem vom Verfasser in Aussicht genommenen Stu dium des im Kern vollkommen substituirten 1-Phenyl-2, 3-dimethyl pyrrodiazolons zu erwarten. Die Chloroplatinate der Pyrrodiazol nähern sich in ihrem Verhalten den Chloroplatinaten der Pyridinreihe durch längere oder kürzere Einwirkung des Wassers gehen die Salz $R_2H_2PtCl_6$, theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständi beim Kochen, in Verbindungen vom Typus R_2, $PtCl_4$ über, welch gelbe Pulver bilden. Beim Erhitzen auf $150^0 — 200^0$ reagiren abe die Chloroplatinate der Pyrrodiazole wie die der Pyrazole, indem si ausser ihrem Krystallwasser 4 Mol. Salzsäure verlieren. Von der untersuchten Basen enthält das 1-Phenyl-3-methylpyrrodiazol nur ein freies Wasserstoffatom im Kern und zwar am Kohlenstoff; das Platin müsste also in diesem Falle hier eingegriffen haben. Die Chloroplatinate der untersuchten Pyrrodiazole, des 1-Phenyl-3-methyl- und des 1-Phenylpyrrodiazols krystallisiren aus concentrirter Salzsäure mit 2 Mol. H_2O, aus salzsaurer Platinchloridlösung aber mit 3 Mol. H_2O. In Bezug auf die Bestimmung des Chlors in den vorbeschriebenen Verbindungen wird darauf hingewiesen, dass bei so stickstoffreichen Körpern, wie sie es sind, auch beim Schmelzen mit Soda nicht unerhebliche Mengen von Cyanalkali entstehen. Man vermeidet dies, wenn man die Substanz mit 10 Theilen Soda und 1 Theil Salpeter mischt und mit doppeltem Platintiegel arbeitet. Die Mischung bringt man in den inneren Tiegel und füllt den Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln mit Soda aus. Die Analyse gelingt zur Zufriedenheit.

Foerster.

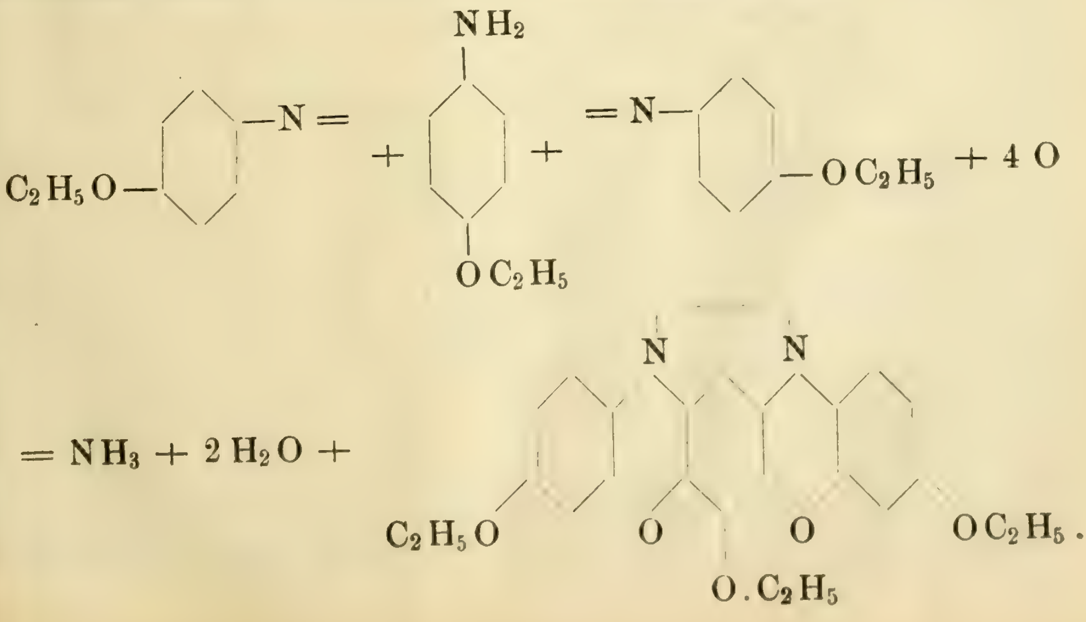
Ueber das Triphenyltetrahydropyrazin, von L. Garzini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1891, II. Sem., 213—218). Wird ein Molekül Aethylendiphenyldiamin mit zwei Molekülen Bromacetophenon und der zur Bindung der bei der Reaction entstehenden Bromwasserstoffsäure nöthigen Menge von wasserfreiem Natriumacetat oder -carbonat gut vermischt und die Mischung im Oelbade allmählich bis auf 100^0 erwärmt, so findet Reaction statt, und es hinterbleibt, wenn das Bromnatrium durch Wasser und die unveränderten Ausgangsmaterialien durch Alkohol entfernt sind, ein in Aether löslicher und ein darin unlöslicher Körper. In letzterem liegt Diphenacyläthylendiphenyldiamin, $C_2H_4[N.(C_6H_5)(CH_2COC_6H_5)]_2$, vor. Dasselbe krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Benzol in gelben, prismatischen Nadeln vom Schmp. $170 — 172.5^0$, welche in Alkohol

und Aether unlöslich, in Benzol und Chloroform leichter löslich und besonders leicht, und zwar mit grüner Farbe, in Essigsäure löslich sind. Der in Aether lösliche Theil des Reactionsproductes besteht aus Triphenyltetrahydropyrazin, welches nach der Gleichung:

$$C_2H_4\left\langle\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ N(C_6H_5).CH_2COC_6H_5 \end{matrix}\right. = C_2H_4\left\langle\begin{matrix} N(C_6H_5)=C \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ N(C_6H_5)-C(C_6H_5) \end{matrix}\right. + H_2O$$

entstanden ist. Der Körper wird aus einem Gemisch von 9 Theilen Alkohol und 1 Theil Benzol umkrystallisirt und bildet im Zustande der Reinheit glänzend weisse, irisirende Schüppchen vom Schmp 130—131°. Aus Aether krystallisirt er in grossen Prismen mit blauem Oberflächenschimmer; in Benzol und Aether ist er leicht und zwar mit blauer Fluorescenz löslich. Concentrirte Säuren lösen den Körper auf, durch Wasserzusatz wird er wieder gefällt, Quecksilber-, Silber- und Goldlösungen werden durch die alkoholische Lösung der Base reducirt. Foerster.

Ueber einige Oxydationsproducte des Paraphenetidins (*p*-Amidophenetols oder *p*-Amidophenoläthyläthers), von W. Kinzel (*Arch. d. Pharm.* 229, 329/355). Behandelt man *p*-Amidophenetol in schwefelsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und zerlegt das stark eingedampfte Reactionsproduct mit Alkali, so scheidet sich ein braunes Pulver ab, welches in feinen Nadeln sublimirt und die Eigenschaften einer schwachen Farbbase besitzt. Mit concentrirten Säuren bildet der Körper violette oder blaue Salze, welche durch Wasser zersetzt werden. In Alkohol ist die Substanz schwer, in Wasser unlöslich; aus Essigsäure kann sie krystallisirt erhalten werden. Zur Erklärung der Bildung dieser Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{24}H_{22}N_2O_5$ besitzt, macht Verfasser die Annahme, dass zwei Moleküle des angewandten Amidophenetols bei der Oxydation ihren Amidwasserstoff verlieren und diese Reste im Entstehungsmoment durch ein drittes Molekül Amidophenetol verbunden werden:



Beim Kochen der Farbbase mit Phenylhydrazin werden zwei Atom Wasserstoff aufgenommen, unter Bildung einer Leukoverbindung, di wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit nicht isolirt werden konnte. — Behandelt man das *p*-Amidophenetol mit Kaliumpermanganat, s entsteht als Hauptproduct das bekannte *p*-Azophenetol, welches i die Hydrazoverbindung, Schmp. 118—119⁰, übergeführt wurde. Da Azoxyphenetol,

$$(C_2H_5O)C_6H_4-\underbrace{N-N}_{O}-C_6H_4(OC_2H_5),$$

liess sich au dem *p*-Nitrophenetol gewinnen. Dieselbe bildet hellgelbe Tafeln von Schmp. 136.6⁰.

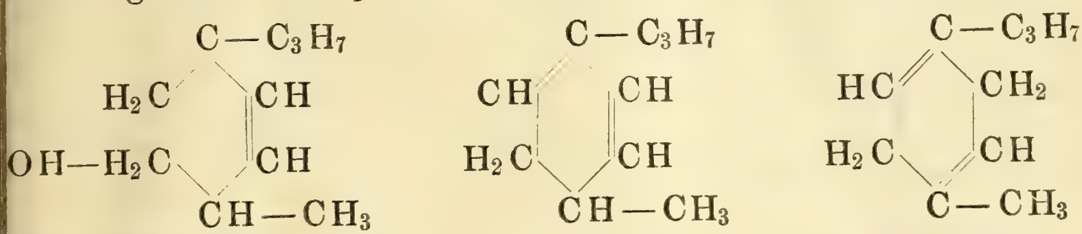
Freund.

Chemische Untersuchung des deutschen und türkische Rosenöles, von Ulrich Eckart (*Arch. d. Pharm.* 229, 355). Di Untersuchungen haben ergeben, dass das deutsche und türkisch Rosenöl aus drei Theilen besteht, aus Aethylalkohol, dem Eläopter und dem Stearopten. Das natürliche Vorkommen von Aethylalkoho wurde bei einem von Schimmel & Co. gelieferten, garantirt reine Oel festgestellt, zu dessen Gewinnung kein Alkohol in Anwendung gekommen war. Beim Erhitzen auf 100⁰ destillirten etwa 5 pCt des Oeles über; aus diesem Verlaufe liess sich der Aethylalkohol mit Leichtigkeit abscheiden. Die Trennung des Eläoptens vom Stearopten wurde in der Weise bewirkt, dass das Rohöl in der fünffachen Menge 75 procentigen Alkohols bei 70—80⁰ gelöst und dann unter Umschütteln auf 0⁰ abgekühlt wurde. Das Filtrat hinterliess dann beim Verdunsten ein fast vollständig stearoptenfreies Rosenöl. Wird dieses bei einem Druck von 12 mm destillirt, so geht der bei weitem grösste Theil zwischen 112—114⁰ über. Dieser Antheil hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und ist wie die weitere Untersuchung gezeigt hat, ein ungesättigter Alkohol, der den Namen Rhodinol erhalten hat. Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe wurde durch mannichfache Reactionen erwiesen; Natrium löst sich in dem Rhodinol unter Wasserstoffentwicklung auf, während Chlorwasserstoff ein zersetzliches Chlorid von der Formel $C_{10}H_{17}Cl$, Jodwasserstoff ein Jodid, $C_{10}H_{17}J$, liefert. Auch ein Cyanid, $C_{10}H_{17}CN$, wurde in kleiner Menge erhalten. Der Rhodinoläther, $(C_{10}H_{17})_2O$, wurde durch Digestion von Rhodinol mit Phenylisocyanat gewonnen, wobei letzteres in Kohlensäure und Carbanilid übergeht. Der Rhodinolbenzoësäureester, $C_{10}H_{17}O(C_7H_5O)$, und der Essigsäureester, $C_{10}H_7O(C_2H_3O)$, sind zersetzliche Flüssigkeiten. Dass die Hydroxylgruppe im Rhodinol der Gruppe »CH_2OH« entstammt, geht aus dem Verhalten bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure hervor, wobei ein Aldehyd, das Rhodinol, $C_{10}H_{16}O$, entsteht. Es ist eine Flüssigkeit von angenehmem, citronenartigem Geruch, welche mit Natriumbisulfit eine krystallisirende Verbindung liefert und auch mit Phenylhydrazin reagirt. Neben dem

Aldehyd entsteht durch weitergehende Oxydation die Rhodinolsäure, deren Silbersalz $C_{10}H_{15}O_2Ag$ zur Analyse gelangte. Ferner wurde durch Behandlung des Rhodinols mit Permanganat eine Verbindung erhalten, die die Eigenschaften eines mehrwerthigen Alkohols zeigt, und der die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_5$ zukommt. Ein saurer Körper von der Formel $C_6H_{12}O_6$ entsteht beim Erhitzen des Rhodinols mit Wasserstoffsuperoxyd. Durch Condensation mittelst Phosphorsäureanhydrids geht das Rhodinol in Dipenten über, welches durch Darstellung des Tetrabromids charakterisirt wurde. Aus diesen Thatsachen zieht der Verfasser den Schluss, dass dem Rhodinol die Formel

$$\overset{C_3H_7}{\overset{|}{CH_2 = C}} - CH = CH - \overset{H\ \ CH_3}{\overset{\diagdown\diagup}{C}} - CH_2OH$$

zuzuertheilen sei. Bei der Condensation entsteht zuerst Limonen, welches aber durch die Erwärmung sofort in Dipenten übergeht.



Rhodinol Limonen Dipenten.

Dem isomeren Geraniol kommt nach Semmler's Untersuchungen die Constitution

$$C_3H_7 . CH_2 . CH = CH - \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = CH - CH_2OH$$

zu.

Freund.

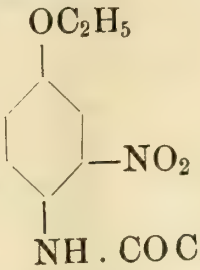
Beiträge zur Chemie des Blütenstaubes von Pinus sylvestris von Karl Kresling (*Arch. d. Pharm.* 229, 389—425). Der Blüthenstaub von Pinus sylvestris enthält nach den Analysen des Verfassers 5.5 pCt. Aschenbestandtheile, wovon etwa 2.5 pCt. auf mechanisch beigemengten Sand und Thon entfallen. Durch Extraction mit Petroläther, Aether, Benzol oder Chloroform lassen sich über 10 pCt. an Fett in Lösung bringen. Durch Aufnehmen desselben in heissem Petroläther und Abkühlen der Lösung konnte eine Trennung des Fettes in eine schwerer lösliche, körnige weisse Masse vom Schmelzpunkt 68.5° und eine leichtlösliche, niedrig schmelzende Fettsubstanz bewerkstelligt werden. Die letztere ergab beim Verseifen einerseits Glycerin, andererseits Oel- und Palmitinsäure, während in der wachsartigen, weissen Masse Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, Cholesterin und Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$, nachgewiesen wurde. Der mit Petroläther behandelte Blüthenstaub wurde dann noch mit Aether extrahirt. Dabei geht noch etwas Fett in Lösung, welchem Lecithin beigemengt ist. Das Vorhandensein des letzteren wurde durch Isolirung seines Spaltungsproductes, des Cholins, constatirt. Bei der quantitativen Be-

stimmung ergaben sich folgende Zahlen: Glycerin 5.24 pCt., Alkohole 6.16 pCt., Oelsäure 67.95 pCt., feste Fettsäuren 19.9 pCt., flüchtige Fettsäuren nur Spuren, Lecithin 0.849 pCt. Ferner wurde festgestellt, dass der Pollen 12.75 pCt. Rohrzucker, 7.6 pCt. Amylum und 19.06 pCt. Cellulose enthält. Pflanzenschleim ist in dem Pollen nur wenig vorhanden. Von organischen Säuren wurde Weinsäure und Aepfelsäure isolirt. Der Stickstoffgehalt beträgt 2.54 pCt. Die Stickstoffsubstanzen bestehen aus Globulin, Nucleïnen, Pepton, Albuminen, substituirten Ammoniaken und Ammoniak. Die durch Wasser gelösten und durch Tannin fällbaren Eiweissstoffe betragen 1.61 pCt. Durch nachherige Extraction mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge werden gelöst und durch Tannin gefällt 1.595 pCt. Eiweissstoffe. Nach diesen Extractionen enthält der Pollen noch 0.681 pCt. der ursprünglichen Substanz Stickstoff, während der Stickstoff der durch diese Lösungsmittel gelösten und durch Tannin nicht fällbaren Substanzen etwa die Hälfte des Gesammtstickstoffs, nämlich 1.34 pCt., beträgt. Von amidischen Körpern wurden isolirt: 0.015 pCt. Xanthin, 0.021 pCt. Guanin, 0.085 pCt. Hypoxanthin, ausserdem eine kleine Menge einer stickstoffreichen Verbindung, des Vernins. Freund.

Studien über die Fruchtschalen der Garcinia Mangostana, von Paul Robert Liechti (*Arch. d. Pharm.* 229, 426—439). Die Schalen wurden erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgezogen und die spirituöse Lösung eingedampft. Nachdem der Rückstand mit Wasser gewaschen ist, wird er in absolutem Alkohol wieder gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser von harzigen Stoffen, befreit. Bei weiterem Wasserzusatz krystallisirt dann das Mangostin in hellgelben, feinen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 173^0 beobachtet wurde. In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, ist er leicht, in Benzol schwer, in Petroläther nicht löslich. Die ausgeführte Analyse stimmt mit der von Schmid ermittelten Formel $C_{20}H_{22}O_5$ überein. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht ein dem Mangostin isomerer oder polymerer Körper, das Isomangostin. Es bildet ein ziegelrothes, amorphes Pulver, welches bei 127^0 zu schmelzen beginnt. — Aus dem Gummi-Gutti, welches aus Garcinia Morella gewonnen wird, ist schon früher die Gambogiasäure isolirt worden. Nach den Angaben von Schmid soll dieselbe bei der Oxydation mit Salpetersäure in Mangostin übergehen. Der Verfasser hat dies nicht bestätigt gefunden, ist aber bei der Einwirkung von Salpetersäure zu einem anderen amorphen Product gelangt, das sich. über 250^0 erhitzt, zersetzt. Freund.

Zur Kenntniss des Phenacetins und über *m*-Aethoxyl-*o*-phenylendiamin von W. Autenrieth und O. Hinsberg (*Arch. d. Pharm.* 229, 456—467). Verfasser haben gefunden, dass sich das

Phenacetin von anderen Antipyreticis scharf durch sein Verhalten gegen 10—12procentige Salpetersäure unterscheidet, indem es dabei in eine Nitroverbindung vom Schmelzpunkt 103° übergeht. Die Untersuchung hat ergeben, dass jene Substanz ein Mononitrophenacetin ist, dessen Nitrogruppe sich in Orthostellung zur Acetamidogruppe befindet, und welches mithin die Constitution



besitzt. Dasselbe lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, und ist auch in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Durch Abspaltung der Acetgruppe mittelst Alkali resultirt das *o*-Nitrophenetidin, $C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 & (4) \\ NO_2 & (2) \\ NH_2 & (1) \end{cases}$, welches aus Alkohol rothgefärbte, zolllange Prismen vom Schmelzpunkt 113° bildet, in Wasser so gut wie nicht, in heissem Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. Durch Reduction in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Zinkstaub entsteht das *m*-Aethoxyl-*o*-Phenylendiamin, $C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 & (4) \\ NH_2 & (2) \\ NH_2 & (1) \end{cases}$, welches bei der Destillation zwischen 294—296° unzersetzt übergeht; es stellt eine weisse, aus Nadeln bestehende Krystallmasse vor und schmilzt bei 71—72°. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, ebenso in Alkohol, Aether und Chloroform. Von Salzen wurde das Sulfat $C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 \\ (NH_2)_2 \end{cases} . H_2SO_4$ und das schwer lösliche Oxalat $C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 \\ (NH_2)_2 \end{cases} . H_2C_2O_4$ dargestellt. Durch Erhitzen des letzteren auf 150° entsteht ein Chinolinderivat

$$(C_2H_5O)C_6H_3\begin{cases} NH_2 . OH . CO \\ \qquad\qquad\quad | \\ NH_2 . OH . CO \end{cases} = 2H_2O$$

$$+ (C_2H_5O)C_6H_3\begin{cases} N : C . OH \\ \qquad\ \ \vdots \\ N : C . OH \end{cases},$$

welches aus Alkohol gelbliche Nadeln bildet, die über 280° schmelzen und auch in Wasser löslich sind. Die Verbindung bildet ein krystallisirendes Natronsalz. Das Diacetylderivat des Diamins $C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 \\ (NH . COCH_3)_2 \end{cases}$, schmilzt bei 189°, die Dibenzoylverbindung

bei 191—192°. Durch Behandlung des Diamins mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge entsteht das *m*-Aethoxyldibenzolsulfon-*o*-Phenylendiamin, $C_6H_3\langle{}^{OC_2H_5}_{(NH.SO_2.C_6H_5)_2}$, welches bei 139° bis 160° schmilzt. Beim Erhitzen dieses Körpers mit Jodäthyl und Alkali wird das *m*-Aethoxyldibenzolsulfondiäthyl-*o*-Phenylendiamin, $C_6H_3\langle{}^{OC_2H_5}_{\left(N<{}^{C_2H_5}_{SO_2.C_6H_5}\right)_2}$ gebildet. Es schmilzt bei 121°.

Freund.

Ueber einige Abkömmlinge des Tannins, von C. Böttinger (*Arch. d. Pharm.* 229, 439—447). I. Verbindungen des Tannins mit Acetessigäther. Beim Erhitzen eines Gemisches von Tannin und Acetessigester mit Kaliumbisulfat lassen sich je nach der Versuchsdauer unter sonst gleichen Bedingungen zwei Verbindungen erhalten, der Ditannacetessigäther, $C_{20}H_{18}O_{11} + C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ und der Tannacetessigäther, $C_{20}H_{18}O_{11} + H_2O$. Wird die erstgenannte Verbindung, welche amorph ist, mit heissem Wasser behandelt, so scheiden sich aus der Lösung verfilzte Nadeln ab, welche ein Molekül Wasser weniger enthalten, als der Ditannacetessigäther. — II. Ueber Hydrotanninsäure und Isohydrotannsäure. Bei der Einwirkung von Glycerin auf ein inniges Gemisch von Tannin und Kaliumbisulfat werden unter gewissen Bedingungen Körper erzeugt, welche reducirte Derivate des Tannins oder der Gallussäure sind, mit ähnlichen Eigenschaften, wie die Hydroquercinsäure und die Hydroquergalsäure (vergl. *diese Berichte* XXIV, Ref. 394). Die beiden isolirten Producte, welche die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_7$ besitzen, und die Namen Hydrotannsäure resp. Isohydrotannsäure empfangen haben, bilden amorphe Pulver.

Freund.

Indigogrün. Ein Farbstoff, mittelst Indigosulfosäure erhalten, von V. H. Soxhlet (*Chem. Zeitg.* XV, 913). Wird Indigocarmin mit der vier- bis fünffachen Menge Ammoniak von 20° Bé. übergossen, in verschlossenen Flaschen 8—10 Tage lang stehen gelassen, so erhält man eine grüne Lösung. Durch Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure und Aussalzen wird eine Paste gefällt, welche in warmem Wasser leicht löslich ist und licht- und waschecht anfärbt.

Freund.

Ueber Condensation von Meldola's Blau mit Aminen der Benzol- und Methanreihe, von Ch. Schlarb (*Chem. Zeitg.* XV, 1281—83 und 1317). Das bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf β-Naphtol entstehende Dimethylphenylammonium-β-naphtoxazinchlorid lässt sich mit Aminen zu Farbstoffen condensiren, für welche der Verfasser im Anschluss an die Arbeiten von Nietzki und Witt Formeln aufzustellen sucht.

Freund.

Die Constitution des Benzochinons, von J. U. Nef (*Americ. Chem. J.* 13, 422). Weitere Belege für Fittig's Chinonformel werden durch Discussion des Verhaltens der Halogensubstitutionsproducte beigebracht (siehe *diese Berichte* XXIII, Ref. 691). Schertel.

Einwirkung des Benzylchlorides auf Ortho- und Paratoluidin, von Ch. Rabaut (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 137—140; vergl. *diese Ber.* XXIV, Ref. 567). Das dem Benzylxylidin isomere Methylbenzylorthotoluidin, $C_6H_4<^{CH_3}_{N \,.\, CH_3 \,.\, CH_2 \,.\, C_6H_5}$, wird durch Erhitzen gleicher Moleküle Jodmethyl und Benzylorthotoluidin erhalten. Das im Vacuum destillirte Product ist flüssig und ohne basische Eigenschaften. — Durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure wird Benzylorthotoluidin in eine Sulfonsäure übergeführt. — Benzylparatoluidin, durch Erhitzen von 2 Mol. *p*-Toluidin mit 1 Mol. Benzylchlorid auf 160° in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhalten, ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 0° noch flüssig ist. Benzyläthylparatoluidin und Benzylmethylparatoluidin sind gelbliche Oele ohne basische Eigenschaften. Benzoylbenzylparatoluidin krystallisirt aus Alkohol in weissen Krystallen, welche bei 87—88° schmelzen; mit Säuren bildet es keine Salze. Ein in langen gelben Nadeln erhaltenes Nitroproduct, das bei etwa 135° schmilzt, scheint keine einheitliche Verbindung zu sein. Schertel.

Studien über die Verbrennungswärme einiger organischer Säuren und Anhydride von M. W. Louguinine (*Ann. Chim. Phys.* (6), 23, 179—231). Die Abhandlung fasst die Arbeiten zusammen, über welche in *diesen Berichten* XXI, Ref. 389, 696; XXII, Ref. 47, 87, 285 Mittheilungen gemacht worden sind. Schertel.

Monochloracetessigester, α- und γ-Cyanacetessigester. Synthese der Citronensäure und Acetondicarbonsäure, von A. Haller und A. Held (*Ann. Chim. Phys.* (6) 23, 145—178; siehe *diese Berichte* XX, Ref. 477; XXI, Ref. 187; XXII, Ref. 255; XXIV, Ref. 18, 38). Schertel.

Ueber das Picen, von R. Lespieau (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 238). Unter den Producten der Einwirkung von Aethylenbromid auf Naphtalin in Gegenwart von Chloraluminium ist von Roux ein Körper gefunden worden, welcher bei 300° schmilzt und über 450° destillirt. Verfasser fand, dass derselbe noch mit Naphtylwasserstoff und Dinaphtyl verunreinigt sei. Nach mehreren Krystallisationen hob sich der Schmelzpunkt auf 337°, den Schmelzpunkt des von Burg entdeckten Picens. Auch die Bromverbindung erwies sich mit der von Burg beschriebenen identisch. Schertel.

Ueber einige Farbenreactionen der Kohlenhydrate, von G. Bertrand. (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 259—261). Erwärmt man Glucose gelinde mit concentrirter (1.18) Salzsäure, welche mit einer geringen Menge Phloroglucin versetzt ist, so bemerkt man eine gelbe, rasch in Orange übergehende Färbung. Durch fortgesetztes Erwärmen entsteht ein schmutzigroter Niederschlag. Man erhält diese Reaction mit allen Glucosen und denjenigen Verbindungen, welche durch Wasseraufnahme Glucose liefern, aber nicht mit Mannit und den Zuckerarten mit geschlossener Kette. An Stelle des Phloroglucins kann Orcin oder ein anderes Phenol treten. Arabinose und Xylose geben unter gleichen Umständen violette Färbung. Schertel.

Der Säuregehalt der grünen Trauben und die Darstellung der Aepfelsäure, von Ch. Ordonneau. (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 261—264). Nach Brunner und Chuard ist in der grünen (zur Branntweinbereitung dienenden Rochelle-) Traube Glyoxylsäure, nach Erlenmeyer Glycolsäure fertig gebildet. Behandelt man den Saft dieser Trauben oder den Destillationsrückstand mit Calciumcarbonat, so erhält man einen voluminösen Niederschlag von weinsaurem Kalk, gemischt mit einem in dünnen Nadeln krystallisirenden Doppelsalz von weinsaurem Kalk mit äpfelsaurem Kalk $C_4H_4O_6Ca + C_4H_4O_5Ca + 6H_2O$. Die Weinsäure ist rechtsdrehend, die Aepfelsäure linksdrehend. Das Doppelsalz lässt sich auch gewinnen, wenn man gleiche Mol. beider Säuren mit Alkali neutralisirt und mit Calciumacetat fällt. Versetzt man das Doppelsalz mit Schwefelsäure um die Säuren frei zu machen, so erhält man zerfliessliche, Blumenkohl ähnliche Krystallaggregate einer Verbindung von Weinsäure und Aepfelsäure, ähnlich der Traubensäure. Verfasser glaubt, dass diese gepaarte Säure von Brunner für Glyoxylsäure gehalten worden ist. Die Aepfelsäure ist in einigen Weissweinen in weit grösseren Mengen vertreten, als die Weinsäure, ihre Menge nimmt zu in den Gegenden niederer Temperatur (Wein der grünen Traube von Gers enthält im Liter 0.20 g Weinäpfelsäure, Wein derselben Traubensorte aus der Charente über 5 g) und vermindert sich mit der Reife der Traube sowie auf dem Lager. Im älteren Wein findet man die Aepfelsäure auch nicht ätherificirt. — Versetzt man das Kalksalz der Weinäpfelsäure bei Siedetemperatur mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt weinsaurer Kalk aus, während saurer äpfelsaurer Kalk in Lösung bleibt. Filtrirt man heiss, so scheidet sich durch Abkühlen und Concentriren das saure Kalksalz in Krystallen aus. Dieses lässt sich zur Gewinnung der Aepfelsäure aus den Rückständen der Branntweindestillation verwenden. Schertel.

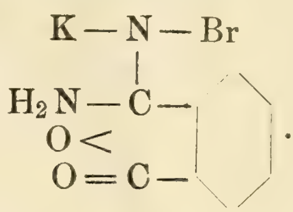
α-Naphtylacetylen, ein neuer Kohlenwasserstoff der Acetylengruppe, von A. Leroy. (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 385—387).

α-Naphtylmethylketon, (siehe A. Claus und P. Feist, *diese Berichte* XIX, 3180b) mit Phosphorpentachlorid behandelt, gab unter Abspaltung von Chlorwasserstoff eine farblose Flüssigkeit, welche unter 5—6 cm Druck bei 184° destillirte und sich mit Brom direct vereinigte. Die Analyse führte zur Formel $C_{10}H_7 - CCl = CH_2$. Mit concentrirter alkoholischer Kalilösung giebt die Substanz das Acetylen $C_{10}H_7 - C \equiv CH$, gemischt mit dem Aether $C_{10}H_7 - C\begin{smallmatrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix}$.

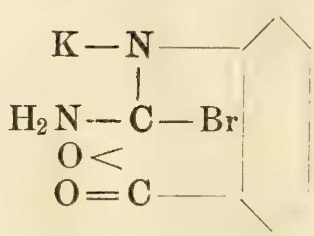
Aus seiner Silberverbindung gewinnt man den Kohlenwasserstoff rein als farblose Flüssigkeit, welche unter 25 mm Druck bei 143 — 144° siedet und mit 2 Atomen Brom ohne Wasserstoffentwicklung sich zu dem Dibromür $C_{10}H_7 - CBr = CHBr$ vereinigt. Wird die Kupferverbindung dieses Acetylens in alkoholischem Ammoniak suspendirt der Luft ausgesetzt, so entsteht ein neuer Kohlenwasserstoff, das Dinaphtyldiacetylen. Schertel.

Ueber die Nitrosulfobenzoësäure $C_6H_3(CO_2H)(SO_3H)NO_2$ (1, 2, 4) und ihre Salze, von Hausser. (*Bull. soc. chim.* [3], 6, 391—395). Im Anschluss an eine frühere Arbeit (*diese Berichte* XXIII, Ref. 458) wurde vom Verfasser die Darstellung der Nitrosulfobenzoësäure unternommen. Nach dem Vorgange von Hart wurden durch Oxydation von 50 g nitrobenzylsulfonsaurem Kalium mit 86 g Kaliumpermanganat in 4.5 L Wasser etwa 50 pCt. des angewendeten Salzes als nitrosulfobenzoësaures Kalium $C_6H_3(NO_2)<^{CO_2K}_{SO_3K}$ gewonnen. Versetzt man das Salz mit soviel Schwefelsäure, als zur Bindung des gesammten Kaliumgehaltes erforderlich ist, so erhält man beim Eindampfen der Lösung Krystalle des sauren Kaliumsalzes $C_6H_3(NO_2)<^{CO_2H}_{SO_3K}$. Das Bleisalz $C_6H_3(NO_2)<^{COO}_{SO_2O}>Pb + 2.5\,H_2O$ krystallisirt aus der warmen Lösung in kurzen dicken Prismen und verliert das Krystallwasser erst gegen 200°. — Zur Darstellung der freien Säure scheidet man aus dem Bleisalze das Blei mit der theoretischen Menge Schwefelsäure ab, engt die Lösung soweit wie möglich ein, entzieht dem erkalteten, krystallischen Rückstand mit 95 procentigem Alkohol die Säure und lässt die alkoholische Lösung über Schwefelsäure verdunsten. Man erhält mikroskopische prismatische Nadeln, durch sehr langsame Verdunstung kleine Tafeln. Die Säure schmilzt bei 71 — 72° C. Die Krystalle sind sehr hygroskopisch, über Schwefelsäure im Vacuum verlieren sie Wasser und gehen in eine Modification mit 2 Mol. Krystallwasser über, die zwischen 120 — 125° schmilzt und hierauf in Folge von Wasserverlust fest wird. Als Anhydrid schmilzt die Säure bei 146° und krystallisirt in zu Bündeln vereinigten Prismen. Schertel.

Ueber die Einwirkung der unterchlorig- und unterbromigsauren Alkalien auf einige Imide und auf das Phtalsäurediamid von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* X, 4—12). Im Anschluss an ihre früheren Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* XXIII, Ref. 503) haben die Verfasser nunmehr das Succinimid und Phtalimid, sowie das Phtaldiamid mit Brom und Alkali behandelt. Das Succinimid geht dabei in β-Amidopropionsäure über, indem sich als Zwischenproduct die Verbindung $\begin{matrix} CH_2-C\begin{matrix}\diagup NKBr \\ \diagdown O\end{matrix} \\ | \\ CH_2-CO_2K \end{matrix}$ bildet; letztere lagert sich zu einem unbeständigen Product um, welches unter Abspaltung von Kohlensäure die Amidosäure, $\begin{matrix} CH_2-NH_2 \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{matrix}$, liefert. Der Schmelzpunkt der letzteren wurde bei 196° beobachtet, während er gewöhnlich niedriger angegeben wird. Das Phtalimid giebt in analoger Reaction Anthranilsäure, und zwar in so guter Ausbeute, dass diese Methode eine bequemere Darstellung der *o*-Amidobenzoësäure gestattet. Das Phtalsäurediamid wird bei Annahme der unsymmetrischen Formel zuerst verwandelt in die Verbindung



Diese lagert sich, nach Annahme der Verfasser, um in den Körper



und dieser zersetzt sich unter der Einwirkung von Alkali zu einem Salz der *o*-Ureïdobenzoësäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH-CO-NH_2 \\ COOK\end{matrix}$, welches bei der Zerlegung mit Säure in den Benzoylenharnstoff, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH-CO \\ \quad\quad\ | \\ \diagdown CO-NH\end{matrix}$ übergeht.

Freund.

Ueber das Cholin von Ernst Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 229, 467—486). Verfasser hat zu seinen Versuchen Cholin angewandt, welches zum Theil aus Eigelb, zum Theil aus Trimethylamin und Aethylenchlorhydrin dargestellt war. Später ist zur Bereitung jener

Base auch ein von J. Bode angegebenes Verfahren benutzt worden, welches in der Einwirkung von Silbernitrat auf Trimethylaminäthylenbromid beruht. Alle drei Präparate wurden in das besonders gut krystallisirende Platinsalz verwandelt, dessen Schmelzpunkt meist bei 240—241°, zuweilen auch bei 232—233° beobachtet wurde. Verfasser berichtigt zunächst eine Reihe von Angaben, welche Chr. Gram im *Archiv für experim. Patholog. u. Pharmakol.* XX, 116 gemacht hat. Demzufolge soll die Platinverbindung des Cholins in die des Neurins durch Erhitzen der salzsauren wässrigen Lösung übergehen; ferner soll auch das milchsaure Cholin durch 24stündiges Erhitzen seiner Lösung in Wasser in Neurin sich verwandeln. Beides ist unrichtig; im ersten Falle tritt überhaupt keine Veränderung ein, während bei dem zweiten Versuch nur die Bildung eines Lactocholins, dagegen nicht die von Neurin constatirt werden konnte. Das Lactocholin wurde in Form der Platinverbindung isolirt; dieselbe krystallisirt in Säulen vom Schmelzpunkt 220°, welche in Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich sind und folgende Zusammensetzung haben

$$\begin{array}{l} Cl-N(CH_3)_3 \\ \quad | \\ \quad CH_2-CH_2-O\text{———}\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH-CH_3 + PtCl_4 + 2H_2O. \\ \quad CH_2-CH_2-O-CO\diagup \\ \quad | \\ Cl-N(CH_3)_3 \end{array}$$

Bei dem Versuche, das Platinsalz in die Goldverbindung zu verwandeln, trat Uebergang in das Cholingoldchlorid ein. — Ferner wurde festgestellt, dass freies Cholin bei längerem Aufbewahren nicht in Neurin überzugehen vermag. Zum Schluss berichtet Verfasser über das Verhalten des Cholinhydrochlorids bei Gegenwart von Mikroorganismen. Eine Lösung des Salzes wurde mit etwas Heuinfusum, welches mit Heupulver vermischt war, versetzt und 14 Tage bei einer Temperatur von 20—30° stehen gelassen. Aus dem Reactionsproduct liess sich eine kleine Menge Platinsalz gewinnen, welches im Schmelzpunkt (210—212°) und auch in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem Neurinplatinchlorid übereinstimmte, sodass es in der That als festgestellt erscheint, dass unter dem Einfluss des Fäulnissprocesses ein kleiner Theil des Cholins in Neurin übergeht. Freund.

Beiträge zur Kenntniss der Solanaceenalkaloïde, von W. Schütte (*Arch. d. Pharm.* 229, 492—531). Verfasser stellt die Resultate seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die jüngeren, wild gewachsenen Belladonnawurzeln enthalten präexistirend nur Hyoscyamin, hingegen die älteren neben Hyoscyamin auch Atropin, jedoch nur in verhältnissmässig kleiner Menge; die gleiche Beobachtung wurde auch an älteren, cultivirten Belladonna-

wurzeln gemacht. 2. Die reifen Beeren cultivirter Atropa Belladonn nigra enthalten Atropin und Hyoscyamin, dagegen die der wild wach senden Pflanzen nur Atropin; die reifen Früchte von Atropa Bella donna lutea enthalten ebenfalls nur Atropin neben einer vielleicht mi Atropamin identischen Base. Die unreifen, wild gewachsenen Frücht der schwarzen Tollkirsche führen dagegen hauptsächlich nur Hyoscy amin neben geringen Mengen von Atropin. 3. Die Blätter der gelbe und schwarzfrüchtigen (wild wachsenden) Atropa Belladonna enthalte Hyoscyamin und Atropin, und zwar letzteres nur in kleinen Mengen 4. Frische und alte Samen von Datura Stramonium enthalten im Wesentlichen Hyoscyamin neben kleinen Mengen von präformirten Atropin und Skopolamin. 5. In Solanum tuberosum wurde ein mydriatisch wirkendes Alkaloïd, sowie Betaïn nachgewiesen. 6. Die in Lycium barbarum und Solanum nigrum vorhandenen Mydriatica finden sich in diesen Pflanzen nur in äusserst geringen Mengen und scheinen mit den in Solanum tuberosum enthaltenen Basen übereinzustimmen. 7. Die Blätter von Nicotiana tabacum enthalten ebenfalls Spuren von mydriatisch wirkenden Alkaloïden. 8. In den Samen, dem Kraute und in der Wurzel der im Herbst gesammelten Anisodus luridus-Pflanze ist präformirt nur Hyoscyamin enthalten. Freund.

Ueber das Lupanin, das Alkaloïd der blauen Lupine, von Carl Siebert (*Arch. d. Pharm.* 229, 531—546). Das Lupanin wurde aus Samen von Lupinus angustifolius hergestellt und dabei eine Ausbeute von 0.33 pCt. erhalten. Die Versuche, das Lupanin in krystallinischem Zustande zu erhalten, waren resultatlos und es wurde daher eine Anzahl von Salzen analysirt, wobei Verfasser Zahlen erhielt, welche besser mit der Formel $C_{15}H_{24}N_2O$, wie mit der von Hagen aufgestellten Formel $C_{15}H_{25}N_2O$ übereinstimmen. In Bezug auf das Chlorhydrat und Jodhydrat bestätigt sonst der Verfasser die Angaben von Hagen in Bezug auf die Eigenschaften. Nur wurde bei letzterem der Krystallwassergehalt zu zwei Molekülen ermittelt, während Hagen $1^3/_4$ Mol. angiebt. Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}N_2O \cdot PtCl_6 + 4H_2O$ und schmilzt bei 230—231°, die Goldverbindung krystallisirt in prismatischen Individuen vom Schmelzpunkt 198—199°, welchen die Formel $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ zukommt. Der Schmelzpunkt des Jodmethylats, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$, wurde bei 248—249° beobachtet, während Hagen denselben bei 215° fand. Neu dargestellt wurde das schön krystallisirende Bromhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O, HBr + 2H_2O$, welches bei 111° schmilzt. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150°, sowie durch Kochen desselben mit starker Kalilauge tritt keine Zersetzung der Base ein. Beim Erhitzen mit Natronkalk entstand Ammoniak und eine pyridinartige Verbindung. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in

saurer Lösung wurde ein in Wasser, Alkohol, Chloroform leicht, in Aether etwas schwerer löslicher Körper in wasserhellen Krystallen vom Schmelzpunkt 147° erhalten. Dieselben haben die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}N_2O_3$ und zeigen neutrale Reaction. Daneben entsteht eine stickstoffhaltige Säure, welche noch nicht näher untersucht ist.

Freund.

Ueber einige propionsaure Salze, von Rudolf Gaze (*Arch. d. Pharm.* 229, 486—492). Das Calciumsalz scheidet sich beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in Nadeln ab, welche drei Moleküle Wasser enthalten, während bisher nur ein in Blättchen krystallisirendes Salz, $(C_2H_5 . CO_2)_2Ca + H_2O$, beobachtet worden ist. Das Zinkpropionat krystallisirt in tafelförmigen wasserfreien Krystallen, das Cadmiumsalz bildet Blättchen und hat die Zusammensetzung

$$(C_2H_5CO_2)_2Cd + 2\,H_2O.$$

Die Magnesiumverbindung liess sich durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Essigäther in kleinen Krystallen gewinnen, welche ein Molekül Wasser enthalten. Das Bleisalz wurde in wasserfreien, blätterigen Krystallen gewonnen.

Freund.

Ueber Alkalicitrate, von Theod. Salzer (*Arch. d. Pharm.* 229, 547—552). Im Anschluss an frühere Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* XVII, Ref. 197) hat der Verfasser die Alkalicitrate in Bezug auf ihren Krystallwassergehalt untersucht. Das Monokaliumcitrat, $KC_6H_7O_7$, krystallisirt ohne Wasser, ebenso das zweibasisch citronensaure Kali, $K_2C_6H_6O_7$; das Trikaliumcitrat besitzt die Formel $K_3C_6H_5O_7 + H_2O$. Das einbasische Natronsalz hat die Zusammensetzung $NaC_6H_7O_7$, während die neutrale Verbindung in zwei Modificationen, $Na_3C_6H_5O_7 + 3\,H_2O$ und $Na_3C_6H_5O_7 + 5^1/_2H_2O$, erhalten wurde.

Freund.

Giftiger Honig von Rhododendron ponticum, von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 229, 554—558). Schon bevor man wusste, dass gewisse Ericaceen einen giftigen Bestandtheil — das Andromedotoxin — enthalten, wurde angenommen, dass der giftige Honig, welchen Xenophon in seiner Anabasis erwähnt, von den Bienen aus den Blumen von Rhododendron ponticum oder Azalea pontica gesammelt worden sei. Verfasser hat jetzt den exacten Beweis erbracht, dass der von dieser Pflanze producirte Honig in der That giftig ist, indem er den Honig aus den Blüthen mit capillaren Glasröhren aufsaugte und Thierversuche damit anstellte.

Freund.

Andromedotoxinhaltige Ericaceen, von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 229, 552—554). Folgende Ericaceen enthalten Andromedotoxin: Andromeda japonica Thunb., Andr. polifolia L., Andr. Cates-

baei Wall., Azalea indica L., Cassandra calyculata Don., Kalmi angustifolia L., K. latifolia L., Monotropa uniflora L., Pieris formos Don., P. ovalifolia Don., Rhododendron ponticum L., Rh. chrysantur L., Rh. hybridum Ker., Rh. maximum L., Rh. Falkoneri Hook. Rh. grande Wight, Rh. barbatum Wall., Rh. fulgens Hook., Rh. cinnabar Roxb., Rh. punicum Roxb. Dagegen erwiesen sich als frei vo Andromedotoxin: Arbutus Andrachne L., Arb. canariensis Lam. Arb. integrifolia Lam., Arb. Unedo L., Arctostaphylos officinali Wimm., Arctost. alpina Spreng., Arctost. glauca., Gaultheria procumbens L., G. fragrantissima Wall., Clethra arborea Ait., Cl. alnifolia L., Erica arborea L., E. vulgaris L., Chimophila umbellata Nutt., Pyrola maculata L., P. rotundifolia L., Ledum palustre L., Led. latifolium Lam., Rhododendron hirsutum L., Rh. ferrugineum L.

Freund.

Das Alkaloïd von Sophora tomentosa L. [vorläufige Mittheilung], von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 229, 561—565). Verfasser hat ein öliges Alkaloïd, welches Greshoff aus den Samen der zu den Papilionaceen gehörenden Sophora tomentosa isolirt hat, auf seine physiologischen Eigenschaften geprüft und dabei Resultate erhalten, die es wahrscheinlich machen, dass jene Substanz mit dem Cytisin identisch ist.

Freund.

Einwirkung von Wasser auf Brombernsteinsäure und deren Kaliumsalz, von S. Tanatar (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 339—343). Bei Zimmertemperatur wirkt Wasser auf Brombernsteinsäure oder deren Kaliumsalz nicht ein; beim Erhitzen auf 100°, im Rohr, tritt Spaltung ein in Bromwasserstoff und *i*-Aepfelsäure. Dieselbe Spaltung erfolgt auch beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge. Identificirt wurde die *i*-Aepfelsäure als solche durch ihren Schmelzpunkt (130—132°), die Krystallform ihres Ammoniumsalzes und die Analyse des Silbersalzes.

Grosset.

Ueber die chemische Natur des Gerstengummis, von C. J. Lintner und G. Düll (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 538—539). Aus der Gerste ist von den Verfassern ein Gummi isolirt und näher studirt worden, welches durch alle Phasen der Bierbereitung hindurchgeht und sich auch schliesslich im Biere vorfindet. Dasselbe ist wahrscheinlich ein Bestandtheil aller Cerealien; die bei der Invertirung erhaltene Lösung reducirt Fehling'sche Lösung und ist optisch rechtsdrehend. Als Producte der Inversion wurden Galactose und Xylose erhalten und durch ihre Osazone identificirt. Die Inversion des Gummi wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_{11}H_{20}O_{10} + H_2O = \underset{\text{Galactose.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Xylose.}}{C_5H_{10}O_5}.$$

Die Analyse des farblosen aschefreien Gummis ist mit der Formel

$C_{11}H_{20}O_{10}$ in Uebereinstimmung. Ein Analogon dieser Substanz ist das Gummi von E. O. v. Lippmann (aus Zuckerrüben), welches bei der Inversion Galactose und Arabinose liefert. (Vergl. *diese Berichte* XXIII, 3564.) Mylius.

Ueber das specifische Drehungsvermögen der Zuckerarten, von J. Kanonnikow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 367—375). Zur weiteren Prüfung der für das specifische Brechungsvermögen aufgestellten Formel $(\alpha) = A\varphi \pm B = Ax = \frac{B}{y}$ [1]) wurde eine Reihe neuer Beobachtungen angestellt. Zunächst galt es Neubestimmung einiger Werthe, da sich die obige Formel mit mehreren der bisher beobachteten nicht vereinigen liess. Die mit Hülfe eines Landolt'schen Polarisationsapparates, der 0.001^0 zu bestimmen gestattete, beobachteten Werthe von $(\alpha)_D$ waren: für Lävulose — 94.86, für Arabinose + 106.40, für Raffinose + 118.04. Unter Zugrundelegung dieser Werthe wurde das Drehungsvermögen mehrerer invertirter Zuckerarten, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und künstlicher Gemische aus den Zuckerarten, $C_6H_{12}O_6$, berechnet und mit den direct beobachteten verglichen. In beiden Fällen erwies sich das specifische Drehungsvermögen gleich dem arithmetischen Mittel aus dem Drehungsvermögen der einzelnen Componenten. Die berechneten Werthe stimmen mit den beobachteten meist vorzüglich überein; nur in einzelnen unterscheiden sich die beiden Zahlen von einander. Die Differenz steht dann in einem einfachen rationalen Verhältniss zum beobachteten Werth, wie dies schon früher bei Coniin, Nicotin und russischem Terpentin sich gezeigt hat. Grosset.

Benzoylirung einiger Kohlenhydrate und Alkohole, von A. Panormow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1891 [1], 375 bis 382). Zur möglichst vollständigen Benzoylirung der Kohlenhydrate muss eine stärkere Natronlauge, als die von Baumann (*diese Berichte* XIX, 3220) vorgeschlagene, angewandt werden. Verfasser erhielt bei Anwendung von 6 Theilen Benzoylchlorid und 48 Theilen Natronlauge von 18—20 pCt. auf 1 Th. Kohlenhydrat resp. Alkohol folgende Benzoylderivate: Pentabenzoyllävulose (Schmp. 78—79°); Pentabenzoyldextrose (Schmp. 178°); Pentabenzoylgalactose (Schmp. 78—82°); Heptabenzoylsaccharose (Schmp. 89°); Heptabenzoyllactose (Schmp. 116—118°); Heptabenzoylmaltose (Schmp. 109—115°); Dibenzoylglykogen (Schmp. 195°); Hexabenzoylmannit (Schmp. 149°). Grosset.

---

1) Diese Berichte XXIII, Ref. 317.

Physiologische Chemie.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die keimende Gerste, von C. Day (*Chem. Soc.* 1891, I, 664—677). Mit steigender Temperatur und steigender Kohlensäureentwicklung fällt das Gewicht der Trockensubstanz des Malzes innerhalb der Grade Fahrenheit 38 und 65; und innerhalb derselben Temperaturzunahme steigt das Gewicht der Trockensubstanz der Würzelchen. Bei 55° F. (12.8° C.) ist der Stärkegehalt des Malzes am niedrigsten und gleichzeitig der Gehalt an Zucker, an andern löslichen Kohlenhydraten und an permanent löslichen stickstoffhaltigen Körpern am höchsten; ferner hat bei dieser Temperatur das diastatische Ferment seine grösste Energie erreicht.

Schotten.

Die Proteïne oder Albuminoide des Hafers, von Thomas B. Osborne (*Americ. Chem. Journ.* 13, 327—348 und 375—714). Das Ergebniss der Arbeit, welche direct an Kreusler's Untersuchungen anknüpft, wird in folgenden Sätzen gegeben. 1. Das durch schwachen Alkohol extrahirte, von Norton Glutin genannte Proteïd ist, nachdem es mit absolutem Alkohol entwässert und über Schwefelsäure getrocknet worden, ein lichtgelbliches Pulver, welches 2.26 pCt. Schwefel enthält, in verdünnten Säuren und Alkalien sich löst und durch Neutralisiren wieder gefällt wird. Wird die Lösung der Substanz in schwachem Alkohol einige Zeit erhitzt, so gerinnt sie ohne Aenderung der Zusammensetzung. Das Gliadin von Ritthausen und Kreusler ist ein Zersetzungsproduct des Körpers. 2. Werden die Haferkörner vor der Extraction mit Alkohol mit Wasser oder zehnprocentiger Kochsalzlösung behandelt, so erleidet das in Alkohol lösliche Proteïd Veränderung und kann nicht mehr zum Gerinnen gebracht werden. 3. Das hauptsächlichste der durch kalte Salzlösung ausgezogenen Proteïne verhält sich wie das Myosin-Globulin des thierischen Muskels, doch gerinnt es erst bei 80—100°. 4. Aus dem mit verdünntem Alkohol erschöpften Hafer wird durch Kochsalzlösung oder verdünnte Kalilauge eine Substanz gelöst, welche mit dem durch Salzlösung direct gewonnenen Globulin gleiche Zusammensetzung hat. 5. Wird zerriebener Hafer direct mit verdünnter Kalilösung zusammengebracht, so löst sich darin fast die Gesammtmenge der Proteïne. Die gelöste Substanz ist vielleicht identisch mit Johnstons und Nortons Avenin. 6. Je länger zerriebene Haferkörner der Einwirkung von Wasser ausgesetzt werden, ein desto grösserer Antheil wird unlöslich in Kali. Der löslich gebliebene Antheil hat die Zusammensetzung des von Kochsalzlösung aufgenommenen Globulins und ist vermuthlich identisch mit der Substanz, welche Kreusler durch

das Reinigungsverfahren in Legumin umgewandelt hat. 7. Wird zerriebener Hafer bei 65° mit zehnprocentiger Kochsalzlösung ausgezogen, so scheidet sich beim Abkühlen ein Proteïnkörper in Sphäroiden aus. Derselbe ist verschieden von allen übrigen, in reinem Wasser löslich und durch Kochsalz fällbar; er krystallisirt in regulären Oktaëdern. Schertel.

Ueber Sulfone in chemischer und physiologischer Beziehung mit Einschluss einiger neuer Trisulfone, von Ernst Laves (*Arch. d. Pharm.* 229, 448—456). Verfasser stellt die Resultate zusammen, zu welchen die systematischen, von Baumann und Kast ausgeführten Untersuchungen über die physiologische Wirksamkeit verschiedener Sulfone geführt haben. Im Anschluss daran werden folgende, neue Verbindungen beschrieben: Trithioessigsäureäthylester, $CH_3 . C(S . C_2H_5)_3$. Derselbe entsteht durch Einwirkung von Methylchloroform auf Natriummercaptid und bildet ein dickflüssiges Oel. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung geht jene Substanz quantitativ in das entsprechende Triäthylsulfonmethylmethan, $CH_3 . C(SO_2C_2H_5)_3$, über. Letzteres bildet aus Alkohol schöne Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 140° und ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in Chloroform leicht löslich. Eine starke, schlafbringende Wirkung vermag die Substanz nicht zu erzeugen. Freund.

Ueber die Eigenschaft der Antiseptica, die Alkoholgährung zu beschleunigen und über gewisse Abhängigkeit ihrer Kraft von der chemischen Baustructur, der Fermentmenge und der Vereinigung mit einander, von E. Biernacki (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 49, 112—140). Verfasser untersucht den Einfluss unorganischer und organischer antiseptischer Mittel auf die Alkoholgährung. Es zeigt sich, dass alle untersuchten Körper in grösseren Mengen die Gährung hemmen und aufheben, in kleineren dagegen dieselbe verstärken, und zwar vermögen die stärksten Desinfectionsmittel, wie Sublimat und Thymol, die Gährung auch am meisten zu beschleunigen. Die schwächste aufhebende Concentration und die stärkste beschleunigende Concentration sind bei den verschiedenen Mitteln verschieden. Die organischen Antiseptica sind im Allgemeinen besser geeignet die Gährung zu beschleunigen, wie die unorganischen. Da die die Gährung fördernde Dosis eines Hefegiftes proportional der Hefemenge ist, so ist es möglich, dass bei jeder Concentration eines Hefegiftes die Gährung beschleunigt werden kann. Je kohlenstoffreicher ein organisches Antisepticum ist und je weniger Hydroxylgruppen es enthält, um so stärker wirkt es antiseptisch. Die Combinationen organischer Mittel wirken kräftiger antiseptisch, als die einzelnen Mittel, am stärksten wirken Vereinigungen organischer Mittel mit unorganischen. Krüger.

Zur Frage der Eisenresorption, von A. J. Kunkel (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 50, 1—24).

Studien über die chemischen Processe in der Magenschleimhaut, von L. Liebermann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 50, 25—54). In den Zellkernen der Magenschleimhaut ist nach Verfasser ein phosphorreicher Körper von intensiv sauren Eigenschaften enthalten, eine Verbindung von Lecithin mit Eiweiss, Lecithalbumin. Derselbe bleibt nach Verdauung der Magenschleimhaut zurück, ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, röthet feuchtes Lakmuspapier, quillt mit Alkalien und löst sich in heisser Sodalösung. Beim Kochen mit Alkohol oder mit Soda spaltet er sich in seine Bestandtheile, Lecithin und Eiweiss. Er zersetzt Soda unter CO_2-Ausscheidung. Die entstandene colloide Natronverbindung wird ihrerseits wieder durch Kohlensäure zerlegt; die Magenschleimhaut zeigt unzerkleinert dieselben Eigenschaften. — Leitet man Kohlensäure in wässerige Lösungen von Kochsalz, Natriumsulfat oder Natriumnitrat, in denen sich pulverförmiges Kupferoxyd befindet, so wird eine geringe Menge des Kupferoxyds gelöst, ein Beweis, dass Kohlensäure Salze von Mineralsäuren zu zersetzen im Stande ist. Diese Eigenschaft der Kohlensäure, sowie das Vorkommen von Lecithalbumin in der Magenschleimhaut sind für die chemischen Vorgänge in derselben von grösster Bedeutung. Krüger.

Notiz über das chemische Verhalten des Nierenparenchyms, von L. Liebermann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 50, 55—56). Das Nierengewebe verhält sich gegen Soda und Kohlensäure der Magenschleimhaut sehr ähnlich (s. voriges Referat). Auch dieses hinterlässt beim Behandeln mit Pepsin-Salzsäure einen dem Lecithalbumin sehr ähnlichen Körper. Uebergiesst man Lecithalbumin aus Magenschleimhaut oder Nierengewebe auf einem Filter mit alkalischer Lösung von harnsaurem Natron oder Lösung von secundärem Natriumphosphat, so ist das Filtrat intensiv sauer. Das Vorkommen von Lecithalbumin im Nierengewebe soll nach Verfasser die Abscheidung des sauren Harnes aus der alkalischen Blutflüssigkeit in der angedeuteten einfachen Weise erklären.

Krüger.

Ueber den Phosphorsäuregehalt des Pferdeharnes unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen, von L. Liebermann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 50, 57—66). Die in 24 Stunden mit dem Harne ausgeschiedene Menge Phosphorsäure beträgt bei gesunden Hengsten im Mittel 0.2867 g = 0.0098 pCt., bei zuchtlahmen Hengsten 0.629 g = 0.018 pCt. Der Einfluss des Belegens (Coitus) äussert sich in einer starken Vermehrung der Harnmenge, des Harnstoffs und der Phosphorsäure. Harnmenge und Harnstoff waren in

dem einen untersuchten Falle am Tage des Belegens auf das Doppelte des vorhergehenden Tages gestiegen, die Menge der Phosphorsäure auf das 12 fache. Krüger.

Ueber die Reaction der Kuh- und Frauenmilch und ihre Beziehungen zur Reaction des Caseïns und der Phosphate, von G. Courant (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 50, 109—165). Frauenmilch reagirt ebenso wie Kuhmilch für Lakmoid alkalisch, für Phenolphthaleïn sauer, doch ist die Alkalescenz und die Acidität der Kuhmilch grösser. Das Caseïn bildet mit Calcium und den äquivalenten Mengen von Natrium je 3 Verbindungen, welche als Monocalcium- resp. Mononatriumcaseïn, Di- und Tricalciumcaseïn bezeichnet werden; dieselben sind für Lakmoid alkalisch, für Phenolphthalein neutral und werden durch Wasser dissociirt. In der Tricalciumverbindung kommen auf 100 g bei 110—120° getrockneten Caseïns 2.84—2.93 g Calciumoxyd. Das Caseïn entzieht dem Dinatrium-, nicht aber dem Mononatriumphosphat Alkali. Setzt man zu Lösungen von Caseïn in Kalkwasser so viel Salzsäure oder Schwefelsäure, dass aller Kalk an die Säuren gebunden ist, so scheidet sich das Caseïn vollständig aus; bei Anwendung von Phosphorsäure tritt diese Fällung erst ein, wenn aller Kalk als Calciummonophosphat vorhanden ist. Nur die Dicalcium- resp. Dinatriumverbindungen des Caseïns sind bei Gegenwart von in Wasser löslichen Kalksalzen durch Lab gerinnbar, und zwar hängt die Vollständigkeit der Gerinnung von der Menge der Kalksalze ab. Die Reaction der durch Lab gerinnbaren Caseïnlösungen ist wie die der Milch gegen Lakmoid alkalisch, gegen Phenolphthaleïn sauer. Die Acidität der Caseïnlösungen und der Milch ist fast gleich; die grössere Alkalescenz der Milch ist durch ihren grösseren Gehalt an unlöslichen Phosphaten und vor allem durch das lösliche Dialkaliphosphat bedingt. Die schlechtere Gerinnung der Frauenmilch gegenüber der Kuhmilch hängt von ihrer verhältnissmässig grösseren Alkalescenz ab. Die Abnahme der Acidität der Milch beim Verdünnen mit Wasser ist eine Folge der Dissociation der Kalkcaseïnverbindungen und der Phosphate, die Abnahme der Alkalescenz ist nur durch die Anwesenheit der Kalkcaseïnverbindungen bedingt. Durch Kochen der Milch wird sowohl die Acidität, wie die Alkalescenz der Milch vermindert. Nach Zusatz von Calciumchlorid bleibt die Alkalescenz der Milch unverändert, die Acidität wird dagegen vermehrt. Die Veränderung des Caseïns durch Lab ist mit keiner Aenderung in der Reaction verknüpft. Bei der Gerinnung mit Lab fällt die Dicalciumverbindung des Caseïns aus. Krüger.

Ueber den Eisengehalt der Leber- und Milzzellen in verschiedenen Lebensaltern, nach Versuchen von C. Meyer und M. Pernoù (*Zeitschr. f. Biol.* **27**, 439—458).

Ueber den Einfluss der Kohlenhydrate auf den Eiweisszerfall von Graham Lusk (*Zeitschr. f. Biol.* 27, 429—481). Die Resultate der vom Verfasser an sich selbst angestellten Versuche sind folgende: Bei einer Nahrung, enthaltend 50 g Fett, 357 g Kohlenhydrate und 128 g Eiweiss war N-Gleichgewicht vorhanden. Bei Ausfall der Kohlenhydrate und sonst gleicher Nahrung trat eine Mehrzersetzung von 44.8 g Eiweiss ein. Nach Einnahme von 50 g Fett, 357 g Kohlenhydrate (wie oben), aber nur 57.6 g Eiweiss, war eine Mehrzersetzung von 27.07 g Eiweiss zu constatiren, welche nach Ausfall der Kohlenhydrate auf 49.72 g stieg. Bei gleicher Nahrung wird von einem Diabetiker mehr Eiweiss und Fett zersetzt, als von einem gesunden Menschen, weil die Kohlenhydrate bei ersterem nicht zur Ausnützung gelangen und für dieselben eine äquivalente Menge Fett zersetzt wird. In der O-Aufnahme und CO_2-Ausscheidung findet kein wesentlicher Unterschied statt.

Krüger.

Ueber den Gehalt an anorganischen Stoffen, besonders an Kalk, in den Knochen und Organen normaler und rhachitischer Kinder, von H. Brubacher (*Zeitschr. f. Biol.* 27, 517—549).

Die biologischen Funktionen der Lecithine (vorläufige Mittheilung), von W. Maxwell (*Americ. Chem. J.* 13, 428). Der anorganische Phosphor des reifen Samens wird durch die Keimung in Lecithin übergeführt. Das Lecithin des Hühnereies bildet das Material, welches während der Bebrütung zur Bildung der Knochen verwendet wird. So bilden die Lecithine das organisirte Mittelglied zwischen den anorganischen Formen des Phosphors im Mineralreiche und im Thierreiche.

Schertel.

Directe Aufnahme von Ammoniaksalzen durch einige Pflanzen, von A. B. Griffiths (*Chem. News* 64, 147). Bohnenpflänzchen wurden 30 Minuten in Kupfersulfatlösung getaucht, um die anhaftenden Salpeter bildenden Mikroben zu zerstören, dann mit sterilisirtem Wasser gewaschen und in sterilisirte Nährflüssigkeit gebracht, welche keine andere Stickstoffverbindung enthielt als Ammoniumsulfat. Die Pflanzen wuchsen in einem sterilisirten Glasapparat, in welchen die Luft nur durch einen Baumwollpfropfen Zutritt fand. Die Pflanzen wuchsen vier Wochen lang sehr gut. Nach dieser Frist konnte in der Nährflüssigkeit keine Sauerstoffverbindung des Stickstoffes nachgewiesen werden, der Ammoniakgehalt war etwa auf die Hälfte gesunken. An den Wurzeln hatten sich keine Knötchen gebildet, so dass also auch keine Aufnahme von atmosphärischem Stickstoff stattgefunden haben konnte.

Schertel.

Analytische Chemie.

Die Verwendung der Jodsäure und Bromsäure in der quantitativen Analyse, von Alfred Schwicker (*Chem. Ztg.* XV, 845). Vor einiger Zeit haben Feit und Kubierschky (siehe *diese Berichte* XXIV, Ref. 407) die Anwendung von Bromsäure zur Titration von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, salpetriger Säure u. s. w. empfohlen. Der Verfasser hat unabhängig von den genannten Autoren Versuche in derselben Richtung angestellt und ist zu ähnlichen Ergebnissen gelangt. Freund.

Ueber Röse's Verfahren zur Bestimmung des Alkohols, von Leo Grünhut (*Chem. Ztg.* XV, 847). Die von Röse angegebene Methode beruht auf der Ansicht, dass bei Innehaltung gewisser Bedingungen Alkohol durch Permanganatlösung zu Kohlensäure oxydirt wird. Wenn dies auch für absoluten Alkohol gelten mag, so ist doch der Verfasser bei Anwendung des Verfahrens auf Rohsprit zu so wenig befriedigenden Resultaten gelangt, dass er die Methode für die analytische Praxis nicht für verwendbar hält. Freund.

Neues Reagens auf Aceton, von Alfred Schwicker (*Chem. Ztg.* XV, 914). Die beschriebene Methode stimmt wesentlich mit der bekannten Gunning'schen Modification der Lieben'schen Probe überein (siehe *Zeitschr. analyt. Chem.* **24**, 147). Will.

Die Prüfung des metallischen Eisens auf Arsen, von Otto Sautermeister (*Chem. Ztg.* XV, 1021). Die 3. Ausgabe des Arzneibuches für das deutsche Reich lässt zur Prüfung von Eisen auf Arsen das Präparat in verdünnter Salzsäure lösen und den entweichenden Wasserstoff nach dem Marsh'schen Verfahren untersuchen. Verfasser hat gefunden, dass Eisen, selbst nach Zusatz erheblicher Mengen von arseniger Säure, dabei keinen Spiegel liefert. Der Grund dafür ist — wie schon Wöhler gefunden — in dem Umstande zu suchen, dass die Arsenverbindungen durch das Eisenchlorür zu Arsen reducirt werden, welches sich im Rückstand nachweisen lässt. Freund.

Zur analytischen Anwendung von Baryum- und Wasserstoffsuperoxyd, von Ed. Donath (*Chem. Ztg.* XV, 1086). Verfasser weist darauf hin, dass er schon vor längerer Zeit das Baryumsuperoxyd zum Aufschliessen von Chromeisenstein empfohlen hat, und theilt mit, dass er dasselbe auch mit Erfolg bei der Analyse von chromhaltigen Schlacken, Bleigläsern und Thonen angewendet hat. Für eine von Jannasch und Mac Gregory veröffentlichte Methode

zur Trennung von Zink und Mangan, welche auf der Ausfällung des letzteren aus ammoniakalischer Lösung mittelst Wasserstoffsuperoxyds beruht, erhebt Verfasser den Anspruch auf Priorität.

Freund.

Die Verwendung der Centrifuge bei analytischen und mikroskopischen Arbeiten, von Wilhelm Thörner (*Chem. Ztg.* XV, 1201). Durch eine Reihe von Versuchen ist der Verfasser zu dem Schluss gelangt, dass die Centrifuge mit Vortheil bei der Untersuchung von Mehl- und Stärkesorten sowie in der Butteranalyse verwendet werden kann.

Freund.

Methode zur Bestimmung des Fettgehalts von saurer Milch vermittelst des de Laval'schen Lactokrits, von Martin Ekenberg (*Chem. Ztg.* XV, 1239). In saurer Milch lässt sich der Fettgehalt nur schwierig bestimmen, weil es nicht gelingt, durch Mischen das Fett gleichmässig zu verteilen. Diesem Uebelstand lässt sich abhelfen, wenn man der sauren Milch 5 Volumprocent Ammoniak zufügt. Die Mischung wird dann dünnflüssig und lässt sich mit dem Lactokrit gut untersuchen.

Freund.

Hülfsmittel bei chemischen Arbeiten, von H. N. Warren (*Chem. News* 64, 146). Es wird Anleitung gegeben, Platin-, Gold- und Silbertiegel zu fertigen und Flaschen mit metallischem Kupfer zu bekleiden.

Schertel.

Neues Verfahren der Analyse des Chromgelbes, von Lachaud und C. Lepierre (*Bull. soc. chim.* [3] 6, 235—236). Verdünnte Kalilauge wirkt auf Bleichromat nach der Formel $2\,PbCrO_4 + 2\,KOH = PbCrO_4 . PbO + K_2CrO_4 + H_2O$. Hat man Kalilauge von bekanntem Gehalte angewendet, so findet man durch Bestimmung des freigebliebenen Kalis die Menge des in Reaction getretenen und damit die Menge des vorhandenen Bleichromates (323 $PbCrO_4$ entsprechen 56 KHO oder 1 Th. Bleichromat = 0.17337 Kalihydrat). Verfasser wenden eine Lösung von 112 g KHO im Liter an und eine darauf gestellte Schwefelsäure. 2 g Chromat werden in einer Stöpselflasche mit 20 ccm der Kalilösung tüchtig durchgeschüttelt, bis das gelbe Salz verschwindet. Darauf wird mit Wasser verdünnt, vom basischen Chromat abgegossen oder filtrirt und das freie Kali titrirt. Zur Beendigung der Titrirung wendet man vortheilhaft $^1/_{10}$ normale Schwefelsäure an.

Schertel.

Ueber maassanalytische Bestimmungs- und analytische Trennungs-Methoden mit Ferro- und Ferricyankalium. Ein Beitrag zur näheren Kenntniss der Ferro- und Ferricyanmetalle, von C. Luckow (*Chem. Ztg.* XV, 1491).

Freund.

Reaction auf Ceriumoxyduloxyd, von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 229, 558—561). Eine Lösung von Strychnin in concentrirter Schwefelsäure giebt, wie Sonnenschein gefunden hat, auf Zusatz von Ceriumoxyduloxydhydrat eine prächtig blaue Farbe, die bald verschwindet, um einer beständigeren, kirschrothen Farbe zu weichen. Die Reaction kann umgekehrt zum Nachweis von Ceriumsalzen dienen und ist ausserordentlich empfindlich, wenn man die Lösung des Ceriumsalzes deutlich alkalisch macht, dann verdunstet und den Rückstand mit der Strychninlösung (1 : 1000 H_2SO_4) übergiesst.
Freund.

Ueber den Einfluss der sogen. stickstofffreien Extractstoffe auf das Ergebniss der Stärkebestimmung in Cerealien, von C. J. Lintner und G. Düll (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 537—538). Wegen des Gehaltes der Cerealien an Gummi, welches durch Säuren in reducirende Zuckerarten übergeführt wird, giebt die Stärkebestimmung nach Märcker zu hohe Zahlen, vorausgesetzt, dass man für die Berechnung der Stärke aus der Dextrose den richtigen Factor 0.94 anwendet. Die Werthe für den Stärkegehalt der Cerealien erscheinen dann um 1.5 bis 4 pCt. zu hoch; gewöhnlich wendet man aber bei der Berechnung den (eigentlich unrichtigen) Factor 0.90 an; dieser lässt den Stärkegehalt annähernd richtig erscheinen, weil der Fehler der Rechnung durch die Vernachlässigung der aus den Extractstoffen entstandenen Zuckerarten aufgehoben wird (vergl. weiter oben S.970).
Mylius.

Zur Untersuchung von Gemengen an unverseifbarem und verseifbarem Fett, von M. Hönig und G. Spitz (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 565—568). Ausführliche Auseinandersetzung des Verfahrens, bei welchem das durch alkoholische Kalilösung nicht verseifbare Fett durch Petroleumäther ausgeschüttelt wird. Mylius.

Neue quantitative Trennungsmethode von Eisen, Aluminium und Chrom, von C. Marchall und Wiernik (*Zeitschr. f. angewandte Chem.* 1891, 511—513). Das Chromoxyd wird in der möglichst neutralen Lösung durch Kochen mit frisch gefälltem Mangansuperoxyd in Chromsäure übergeführt, das Eisen wird dabei als Oxydhydrat gefällt; die Trennung der entstandenen Verbindungen geschieht nach bekannten Methoden, ist aber durch die Gegenwart des Mangans erschwert.
Mylius.

Ueber eine wichtige Fehlerquelle der gewichtsanalytischen Methode der Gerbstoffbestimmung, von R. Koch (*Dingl. pol. J.* 1891, pag. 141). Der Verfasser macht darauf aufmerksam, wie sehr die Resultate von der Qualität des Hauptpulvers, das zur Ausfällung des Gerbstoffes benutzt wird, abhängen.
Will.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 1. November 1891.

Apparate. Frd. N. Mackay in London. Condensations-, Kühl- und Absorptionsapparat. (D. P. 55459 vom 6. März 1890, Kl. 12.) Bei diesem Condensations-, Kühl- und Absorptionsapparate werden die zu verdichtenden oder abzukühlenden Gase oder Dämpfe durch waagerechte, in einem Behälter angeordnete Scheidewände gezwungen, die beim Ueberrieseln von in senkrechten Ebenen neben einander angeordneten und schlangenförmig gewundenen Kühlröhren mit Hülfe von Drahtgeweben gebildeten Flüssigkeitsschleier im Zickzackweg von oben bis unten zu bestreichen.

A. Egen in Schwerte und E. Bassenge in Berlin. Filtrirapparat. (D. P. 55852 vom 7. Mai 1890, Kl. 12.) Die nach dem Patente 55256 [1]) derselben Erfinder hergestellten Filterplatten sind in einem Behälter so zu einer Batterie verbunden, dass die zu filtrirende Flüssigkeit durch die Filterplatten und ihre inneren Kanäle hindurch nach Abzugskanälen geleitet wird.

Solvay & Co. in Brüssel. Beschickungsvorrichtung für Kalköfen, Hochöfen und ähnliche Schachtöfen sowie für Skrubber, Absorptionsthürme und ähnliche Apparate. (D. P. 55811 vom 31. Juli 1890, Kl. 80.) Unterhalb einer centralen Einschüttöffnung ist ein um seine verticale Achse drehbarer Kegel angeordnet, dessen Basis von einer der jeweilig gewollten Vertheilung der Beschickung entsprechend verlaufenden Schneckenlinie begrenzt wird. Der Kegel kann auch bei Zuführung von Flüssigkeiten in einem Skrubber etc. durch ein gelochtes Rohr ersetzt werden, welches in einer solchen Schneckenlinie verläuft.

J. Perkins Jackson in Liverpool. Vorrichtung zur Regulirung des Säurezuflusses an Gasentwickelungsapparaten. (D. P. 56794 vom 10. Juni 1890, Kl. 12.) Die regulirbare Zuführung der Säure aus dem Säuregefäss nach dem Entwickler ge-

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 422.

schieht durch mehr oder weniger tiefes Niederschrauben eines Verdrängungskolbens, in Folge dessen der Säurespiegel im Säuregefäss gehoben wird, und die Säure nach dem Entwickler überfliesst.

Fr. Noel Mackay in Freshfield [England]. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Theer und Ammoniak aus Hochofengasen. (D. P. 56796 vom 13. Juni 1890, Kl. 12.) Zur Gewinnung von Theer und Ammoniak werden die Hochofengase in skrubberartig eingerichteten Absorptionsapparaten nach einander mit Wasser und dann mit Oelen in möglichst innige Berührung gebracht, nachdem sie zuvor an diesen Apparaten, dem inneren Gasstrom entgegen, aussen vorbeigeführt und hierdurch gekühlt wurden. Zu diesem Ende sind sämmtliche Wasch- und Trockenthürme mit Mänteln versehen, durch welche die Hochofengase hindurchgeleitet werden, ehe sie in den ersten Skrubber eintreten..

A. Pfungst in Frankfurt a/M. Verschluss für geschweisste Einschmelzröhren zum Laboratoriumsgebrauch. (D. P. 56818 vom 12. September 1890, Zusatz zum Patent 53228[1]) vom 17. Januar 1890. Kl. 12.) Bei dem unter 53228 patentirten Verschluss für geschweisste Einschmelzröhren für den Laboratoriumsgebrauch hat sich gezeigt, dass es mit Schwierigkeiten verknüpft ist, die Verschlussschraube luftdicht schliessend anzufertigen. Dieselbe ist daher durch eine Spindel ersetzt, welche zwei Konusse und an ihrem oberen Ende ein Schraubengewinde trägt. Das Schraubengewinde greift in eine Uebermutter, und durch Drehung an einem Rädchen, das am oberen Spindelende befestigt ist, lassen sich beide Konusse heben und wieder senken. Der obere Konus legt sich beim Heben der Spindel in eine entsprechende Erweiterung der Uebermutter, der untere Konus legt sich beim Senken der Spindel in eine entsprechende Erweiterung des Verschlussbolzens ein; auf diese Weise wird entweder das Innere der Einschmelzröhre ganz nach aussen hin abgeschlossen oder aber nur mit dem Ablassröhrchen in Verbindung gesetzt, während der Verschluss nach aussen hin noch gewahrt bleibt.

W. Wenzel in Wien und P. Sievert in Deuben. Verfahren zur Herstellung eines säurefesten Belags aus Glasplatten. (D. P. 56973 vom 14. Juni 1890, Kl. 12.) Zur Herstellung des säurefesten Belags werden Glasplatten im heissen Zustande mit der Unterseite auf eine Schicht grobkörniger kieselsaurer Thonerde gepresst, so dass sich die Körner in dem weichen Glase festsetzen und nach dem Erkalten einen unlöslichen rauhen Ueberzug auf der Glasplatte bilden. Mit dieser gerauhten Seite werden die Glasplatten sodann,

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 167.

nach Anstrich mit einer dünnflüssigen Mischung aus Thonerdesilicat und Wasserglas, auf eine breiartige Zwischenlagsmasse aus denselben Stoffen unter Zusatz von hydraulischem Kalk ausgedrückt.

Metalle. J. Ronczewski in Fabrik Boristenow, Orscha [Russland]. Elektromagnetischer Scheideapparat. (D. P. 55693 vom 31. Mai 1890, Kl. 1.) Unter dem Einfülltrichter sitzt eine ganz geschlossene Trommel, die aus mehreren Elektromagnet-Paaren besteht. Die Wickelung der letzteren ist mit einem auf der Welle der Trommel sitzenden Umschalter verbunden, der automatisch die Elektromagnete in den Stromkreis ein- und ausschaltet. Hierdurch wird es ermöglicht, dass auf einer bestimmten Strecke die Oberfläche der Trommel unmagnetisch wird, so dass hier das angezogene Eisen von selbst abfällt oder durch Bürsten abgestrichen werden kann.

G. Conkling in Glennsfalls, New-York, V. St. A. Verfahren zur Scheidung magnetischer und nichtmagnetischer Körper. (D. P. 55818 vom 25. März 1890. Zusatz zum Patent 52007 vom 10. September 1889, Kl. 1.) Die Zuführung des die magnetischen und nichtmagnetischen Stoffe enthaltenden Flüssigkeitsstromes erfolgt in der Weise, dass derselbe vor einem vertical angeordneten Transportbande frei abwärts fällt. Auf diese Weise soll der Zusammenhang von Flüssigkeit und festen Bestandtheilen aufgehoben und dadurch eine reichere Ausscheidung der magnetischen Theilchen erzielt werden als bei der horizontalen Anordnung des Hauptpatentes.

M. Crawford in Liverpool [England]. Kugelmühle zum Ausbringen von Gold und Silber auf nassem Wege. (D. P. 55729 vom 30. Juli 1890, Kl. 1.) Die Kugeln dieser Kugelmühle werden durch die rotirende Laufbahn getrieben. Das edle Metall fällt durch einen schmalen Spalt zwischen rotirender Laufbahn und dem feststehenden Bord derselben hindurch in den Quecksilbertrog. Das Taube wird durch einen unterhalb der Kugeln durch einen Spalt unter Druck eintretenden Luft- oder Flüssigkeitsstrom abgeführt.

Fr. Burger in Hamburg und R. Mannheimer in Berlin. Verfahren zur Verhütung von Porenbildung in Metallen. (D. P. 56041 vom 26. August 1890. Zuzatz zum Patent 53401 vom 8. November 1889, Kl. 31.) Dichter Guss wird aus geschmolzenen Metallen aller Art durch die Beimischung des im Hauptpatent angegebenen Gemisches aus 100 g Zink, 2 g Blei und 2 g reinem Wachs hergestellt, indem der Luftzutritt zum geschmolzenen Metall beim Giessen dadurch verhindert wird, dass eine Schicht auf dem Metall gebildet wird.

P. Albertini in Rom. Verfahren zur Herstellung von Abdrücken natürlicher Blumen und Blätter. (D. P. 56595

vom 6. Juli 1890, Kl. 31). Die Blätter werden zuerst mit Gummilack bestrichen; dann wird von denselben, nachdem der Lack erhärtet ist, ein Abdruck in einem Teige aus Gyps, Schwefel und Leim hergestellt. Mit Hülfe dieses Abdruckes fertigt man dann Formen aus Sand oder Metall an.

Ch. Adams in Pittsburgh [Pennsylvania, V. St. A.]. Unmittelbare Darstellung von Eisen aus seinen Erzen. (D. P. 56195 vom 9. Juli 1890, Kl. 18). Ein aufrecht stehender Ofen ist mit einem centralen Aufspeicherungsraum für das zu reducirende Erz und mit einer Anzahl waagerechter Wände, welche in verschiedenen Höhen seitlich an diesem Raume liegen, versehen. Die genannten Wände besitzen gitterartig aufgesetztes Ziegelwerk. Durch diese versetzte Stellung der Wände zu beiden Seiten des Aufspeicherungsraumes wird das reducirende Gas (CO) gezwungen, seinen Weg im Zickzack nach vorn und hinten und in waagerechter Richtung durch die Arbeitsschicht zu nehmen, während es in lothrechter Richtung nach einer Anzahl Kammern allmählich nach oben steigt, bis es durch einen waagerechten Kanal abzieht. Der Ofen besitzt ausserdem noch Zuleitungen für das reducirende Gas, eine luftdicht abzuschliessende Oeffnung zur Wegführung des reducirten Eisenschwammes und einen luftdicht abschliessbaren Einfülltrichter.

Fr. A. Herbertz in Köln a/Rh. Schmelzofen mit Dampfstrahl. (D. P. 56205 vom 12. August 1890, Kl. 18). Der Schacht des Ofens wird durch Consolen, die sich auf Träger stützen, frei getragen. Unter dem Schacht sind zwei Wasserkühlringe, jeder aus mehreren Kühlkästen bestehend, angebracht, und unter diesen Kühlringen befindet sich der fahrbare und verstellbare Herd des Ofens. Die Kühlringe sind durch Hängebolzen, die an den Consolen des Schachtes befestigt sind, und durch Schellen, die die Kühlringe umschliessen, unter dem Schacht verstellbar aufgehängt. Mit dem fahrbaren Herde entstehen dadurch zwei verstellbare und freie ringförmige Lufteinströmungsöffnungen. Die Absaugung der Gase bei geschlossener Gicht und das dadurch bedingte Eintreten der athmospärischen Luft durch die beiden ringförmigen Oeffnungen in den Schacht des Ofens erfolgt durch Absaugerohre und einen Dampfinjector. Beim Verhütten von pulverisirtem Material wird der Flugstaub, sobald er mit den Dämpfen des Injectors in Berührung kommt, Ansätze an der Rohrwandung bilden. Um diese Ansätze ohne Betriebsstörung, entfernen zu können, sind auf einem Wagen der auf Schienen läuft, zwei Rohrstücke montirt. Man ist dadurch in der Lage, sobald sich in einem Rohr Ansätze gebildet haben, dasselbe durch ein reines Rohr rasch auswechseln zu können und ersteres zu reinigen.

W. D. Bolm in London. Apparat zur Gewinnung von Gol und Silber aus edelmetallhaltigen Erzen. (D. P. 56376 voi 22. April 1890, Kl. 40). Der Apparat besteht aus zwei mit poröse Boden ausgerüsteten Laugebottichen, durch welche die aus einem Re servoir entnommene Laugeflüssigkeit mittels einer Druckpumpe durcl gepresst wird. Mit dieser Einrichtung ist ein Rührkessel, ein Filte und eine Filterpresse in der Weise verbunden, dass die Absonderun des durch Fällungsmittel in einem besonderen Behälter niederge schlagenen Edelmetalles in den Filter und der Filterpresse erfolg während die Laugeflüssigkeit nach dem Passiren eines Erwärmungs raumes nach dem Reservoir zurückgeführt wird.

H. Gink in Rosenberg (Oberpfalz). Bessemerbirne mi schlitzförmigen Windeinströmungsöffnungen. (D. P. 5639 vom 2. März 1890, Kl. 18). Die bisher üblichen runden Wind löcher sind durch schmale Schlitze von beliebiger Form ersetzt. Die selben müssen jedoch im Verhältniss zu ihrem Inhalt bedeuten grösseren Umfang als die von rundem Querschnitt haben.

G. Nahnsen in Hannover. Verfahren zur elektroly tischen Gewinnung von Zink. (D. P. 56700 vom 20. Juni 1890 Kl. 40). Das Verfahren des Patents 46753 [1]) wird dahin erweitert dass die Abkühlung der Elektrolyten sich auch auf zinksalzhaltige erstreckt. Es soll also die Einwirkung des elektrischen Stromes bei künstlich niedrig gehaltener Temperatur erfolgen.

Bertsch & Harmsen in Hamburg. Verfahren zum Entzinnen von Weissblechabfällen durch Erhitzen derselben mit geschmolzenem Kali- oder Natronsalpeter. (D. P. 56713 vom 27. September 1880, Kl. 40). Die Weissblechabfälle werden mit geschmolzenem Kali- oder Natronsalpeter erhitzt, wobei das Zinn zu Zinnoxydul und Zinnoxyd oxydirt wird, werden die Nitrate in die Nitrite übergehen.

M. J. Berg in Paris. Verfahren zur continuirlichen Darstellung von Aluminium auf elektrischem Wege unter Benutzung einer mit Alkalinitraten oder Alkalisulfiden versetzten Mischung einer thonerdehaltigen Verbindung und Kohle. (D. P. 56913 vom 22. März 1890, Kl. 40). Thonerdehaltige Körper (Kryolith, Bauxit, Webstenit etc.) werden mit Kohle gemischt und dann der Wirkung eines elektrischen Stromes von geringer Spannung und hoher Intensität ausgesetzt. Während der Abscheidung des Aluminiums setzt man Alkalinitrate bezw. Alkalisulfide zu,

---

[1]) Diese Berichte XXII, 3, 360.

um durch letztere die das ausgeschiedene Aluminium verunreinigenden Metalle (Eisen, Silicium etc.) zu verbrennen bezw. in die Schwefelverbindung überzuführen und dann zu verbrennen.

E. Lanz-Girod in Biel (Schweiz.) Anbringung von Decorationen auf oxydirten Stahlwaaren und Metallen. (D. P. 56778 vom 22. November 1889, Kl. 48). In bekannter Weise wird Gold in Königswasser aufgelöst, gefällt, und je nach der erforderlichen Farbe werden Legirungen hergestellt; ferner wird aus 100 Theilen Orangemennige (Minium) und 40 Theilen Borax ein Flussmittel hergestellt, welches in folgenden Verhältnissen den erhaltenen Legirungen zugesetzt wird. und zwar wird dem Gelbgold (13 Theile Gold und 1 Theil Silber) $^1/_{15}$, dem Rothgold $^1/_8$ und dem Grüngold (10 Theile Gold, 4 Theile Silber) 1 Theil jenes Flussmittels beigemischt. Diese Mischungen werden auf einer Palette mit Terpentin fein gerieben, getrocknet und im trockenen Zustaude mit in Lavendelöl getauchtem Pinsel auf die oxydirten Stahl- und Metallwaaren aufgetragen und die aufgetragenen Stellen über einer Weingeistlampe getrocknet. Das Einbrennen erfolgt über einer Gasflamme.

A. E. Haswell und A. G. Haswell in Wien. Verfahren zur Herstellung einer schwarzen rostschützenden Patina auf Metallen. (D. P. 56720 vom 8. December 1889, Kl. 48. Um eine aus Molybdänsesquioxyd gebildete, rostschützende, festhaftende Patina auf Metallen herzustellen, wird der zu patinirende Gegenstand als negative Elektrode in eine Lösung von molybdänsaurem Ammon und salpetersaurem Ammon eingehängt.

Sauerstoff. E. Fahrig in London. Ozonisirungsapparat. (D. P. 56727 vom 22. Juni 1890, Kl. 12). Um bei Ozonisirungsapparaten mit stiller Entladung die wirksame Oberfläche der Metallplatten, welche aus Zinn-, Platin- oder Alumiumblech gefertigt sind, zu vergrössern, die Entladung gleichmässig zu machen und dadurch die Dauerhaftigkeit der Metallplatten zu erhöhen, sind letzere auf einer Seite in eigenthümlicher Weise durchlocht, so dass sie auf der anderen Seite eine grosse Anzahl von in regelmässigen Abständen befindlichen, cylindrischen oder abgestumpft kegelförmigen Erhöhungen besitzen. Je zwei Platten sind in bekannter Weise durch eine schlecht leitende Platte isolirt.

G. Kassner in Bresslau. Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff. (D. P. 56985 vom 22. April 1890, Kl. 12). Zur Darstellung von Sauerstoff wird entweder eine Mischung von Baryumsuperoxyd und Ferricyankalium bezw. Ferricyannatrium, Ferricyan-

ammonium, Ferricyancalcium mit Wasser übergossen, oder Baryumsuperoxyd mit den Lösungen der erwähnten Ferricyansalze in Wasser zusammengebracht. Als Nebenproduct entsteht Ferrocyanbaryum, welches wieder in ein Ferricyansalz zurückverwandelt wird.

Chlor. J. Marx in Sachsenhausen-Frankfurt a/M. Verfahren und Apparat zum Verflüssigen und Versenden von Chlor. (D. P. 56823 vom 7. October 1890, Kl. 75). Das dargestellte, möglichst reine Chlorgas wird in einem Behälter mit aus einem Rohr ausgespritztem abgekühltem Wasser in innigste Berührung gebracht, wobei sich Chlorhydrat bildet, welches sich auf dem Siebboden des Behälters ansammelt, während das überschüssige Wasser abläuft. Dasselbe wird gekühlt, in ein Reservoir gesaugt und von dort wieder in den Behälter gedrückt. Ist hier genügend Chlorhydrat vorhanden, so wird die Wasser- und Chlorzuleitung abgestellt und durch ein im Behälter befindliches Schlangenrohr warmes Wasser geleitet. In Folge der hierdurch bewirkten Erwärmung zerfällt das Chlorhydrat, und das abziehende Chlor verdichtet sich unter seinem eigenen Druck in einer kühlgehaltenen Vorlage (Flasche), nachdem ihm noch in einer zwischengeschalteten gekühlten Vorlage das mitgeführte Wasser entzogen und als Chlorhydrat zur Abscheidung gebracht ist. Die mit flüssigem Chlor gefühlte Vorlage (Druckflasche) aus Stahl dient direct zum Versandt. Zum Speisen des Verbrauchsapparate aber verwendet man besser Flaschen aus Glas, Porzellan, Guttapercha, Ebonit, in welche das flüssige Chlor umgefüllt wird, da das beim Verbrauch sich entwickelnde gasförmige Chlor dieselben auffressen würde. Die Patentschrift beschreibt eine mit Metallmantel und Isolirschicht versehene Glasflasche, sowie eine Kippvorrichtung zum Umfüllen des flüssigen Chlors aus den Stahlflaschen in diese gemantelten Glasflaschen.

Salinenwesen. M. M. Monsanto in Hoboken, New-Jersey, V. St. A. Verfahren zur Reinigung von Soole durch Natriumphosphat. (D. P. 55976 vom 16. September 1890, Kl. 621). Der Salzsoole wird Trinatriumphosphat $Na_3 PO_4$ zugesetzt, um Kalk, Magnesia und Eisen als Phosphate zu fällen und in dieser Form mittels Filtration zu entfernen. Das als Nebenproduct entstehende Nalriumsulfat geht in die Mutterlauge der Soole über. Das gewöhnliche Dinatriumphosphat kann das Trinatriumphosphat hierbei nicht ersetzen, weil bei seiner Anwendung Salzsäure frei werden und die eisernen Salzsiedeformen angreifen würde.

Glas. Dan Rylands in Barnsley (Grafsch. York, England). Verfahren zur Herstellung einer Glasfütterung für Mehrwegeverbindungsstücke. (D. P. 56259 vom 23. Januar 1890,

Kl. 32). Die T-Stücke oder Mehrwegeverbindungsstücke werden dadurch hergestellt, dass man die verschiedenen Glasrohrabschnitte in das Metallrohrstück einsetzt und dann die Glasabschnitte unter dem Einfluss einer Stichflamme vereinigt, während sie in dem Metallrohrstück in ihrer geeigneten Lage zu einander gehalten werden.

A. B. Drautz in Stuttgart. Verfahren zur Herstellung von Silberspiegeln mit haltbarem bläulichen Farbtone. (D. P. 56260 vom 30. Januar 1890, Kl. 32). Zur Erzeugung des bläulichen Farbentons wird die zur Versilberung von Spiegelgläsern dienende Silberreductionslösung mit einem Bleisalz versetzt.

Chr. Fr. Leng und Ch. Leng in Pittsburg (Grafsch. Alleghany, Penns., V. St. A.). Vorrichtung zum Fertigstellen von Flaschenhälsen. (D. P. 56261 vom 27. März 1890, Kl. 32). Die Vorrichtung besteht aus einem Satz umlaufender Pressstücke, welche den Hals von aussen bearbeiten, und einer conischen Führungsstange oder einem Dorn mit nach entgegengesetzter Richtung wie die Pressstücke umlaufender Bewegung zur Bearbeitung des Flaschenhalses von innen.

D. R. L. Niver in Chicago (Ill., V. St. A.). Pfeife zum Blasen doppelwandiger Ballons. (D. P. 56283 vom 16. September 1890, Kl. 32). Die Pfeife zum Blasen von doppelwandigen Glasballons und Seifenblasen besteht aus zwei Röhren, von denen die eine innerhalb der anderen angeordnet und mittelst durchlochter Scheiben bezw. Mundstücke in concentrischer Lage gehalten wird.

S. Reich & Co. in Wien. Verfahren zum Mattiren von Glasgegenständen. (D. P. 56791 vom 31. Mai 1890, Kl. 32). Auf die Oberfläche des zu mattirenden Glases wird ein Glasfluss (ein Silicat, Borax, oder Borosilicat) aufgetragen, der in dünner Schicht früher schmilzt und einbrennt, als das Glas selbst durch Erweichen seine Form verliert.

Thonwaaren. E. Hofmann in Prag-Karolinenthal. Verfahren zur Herstellung poröser Steine als Isolir- und Wärmeschutzmittel. (D. P. 55919 vom 18. April 1889, Kl. 80). Die Steine werden aus Gyps, Cement, Magnesia, Thonerde und anderen plastischen Massen hergestellt und dadurch porös gemacht, dass ihnen einerseits Säuren oder saure Salze und andererseits Carbonate, Chloride oder andere Stoffe, welche mit den Säuren oder sauren Salzen Gase entwickeln, zugesetzt werden, worauf die Mischung während der Gasentwicklung in Steinformen eingetragen wird.

M. May in Mindelheim, Bayern. Verfahren zur Herstellung künstlicher Steine. (D. P. 56057 vom 26. Februar 1890, Kl. 80). 100—150 Theile frisch gefälltes Caseïn werden mit 50 bis

60 Theilen Kalkhydratmagnesiamischung (wobei das Kalkhydrat gan oder theilweise durch andere alkalische Erden ersetzt werden kann) 10—20 Theilen Glycerin, 10—20 Theilen trocknem oder gelösten Kali- oder Natronwasserglas und 5—10 Theilen trocknendem Oe innig vermischt und dann mit Hobelspänen und dergl. zu einem Teig verarbeitet. Die so erhaltene Masse wird in Formen gepresst, be 20—30° C. getrocknet, dann geschlossen und polirt.

G. Groegor in Breslau. Verfahren zur Herstellung von Wandgetäfelplatten. (D. P. 56192 vom 27. Juni 1890, Kl. 80) Zur Herstellung von Wandgetäfelplatten werden Glasplatten auf nur einer Seite mit drei Schichten überzogen, von denen die erste aus Natronwasserglas mit gemahlenen Austerschaalen, Magnesit oder Zinkweiss und irgend einer beliebigen Malerfarbe, die zweite aus einem Aufguss aus 60 Theilen Schwefel, 40 Theilen Sand und 1 Theil Zinksulfat und endlich die dritte aus 1 Theil Cement mit 3 Theilen Sand besteht.

O. Prinz in Markt Redwitz, Bayern. Verfahren zur Herstellung von Sorel-Cement, welcher auch während des Erhärtens nicht entmischt. (D. P. 56391 vom 15. December 1889, Kl. 80). Behufs Darstellung von solchem Sorel-Cement, welcher sich während des Erhärtens nicht entmischt, wird die zur Verwendung kommende Chlormagnesiumlösung zunächst mit schleimigen oder gallertebildenden Körpern — und zwar Eiweiss, Leim, Gummi, Dextrin, Stärke, Stärkemehl enthaltenden Stoffen, Pflanzenschleim, Agar-Agar, Ruselgallerte, Thonerdehydrat, Eisenoxyhydrat — versetzt und dann erst mit Magnesia angerührt.

Lippert & Sohn in Bunzlau, Schlesien. Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen mit Glasoberflächen. (D. P. 56568 vom 25. April 1890, Kl. 80). Die Kunststeinmasse wird in Formen gegossen, deren Boden (eventuell auch ein oder mehrere Seitentheile) aus Glas mit gerauhter Innenfläche besteht.

Fr. Winterhoff in Cöln-Riehl a. Rhein. Verfahren zur Herstellung von Glasdruckplatten für lithographische und Buchdruckzwecke. (D. P. 56922 vom 1. August 1890, Kl. 15.) Man überzieht eine Glasplatte mit einer lichtempfindlichen Substanz, z. B. Asphalt (oder Gelatine und chromsaurem Kali), deckt die lichtempfindliche Schicht durch einen auf sie übertragenen Umdruck von Ueberdruckpapier ab, verstärkt den Umdruck durch Ueberstäuben mit Bronze oder Blattmetall, setzt die Platte dann etwa ½ Stunde dem Sonnenlichte aus und wäscht den hierbei noch löslich gebliebenen Theil des Asphalts mit Hülfe von Mineralöl aus. Die Platte wird dann etwa ½ Stunde lang mit Fluorwasserstoffsäure sehr tief geätzt.

Plastische Massen. H. de Chardonnet in Paris. Maschine zur Herstellung künstlicher Seide. (D. P. 56331 vom 6. Februar 1890, Kl. 29.) Nach dem dem Erfinder früher ertheilten Patent 38368 wird künstliche Seide aus einem Collodium (einer Lösung von Nitrocellulose in Aether und Alkohol) in der Weise dargestellt, dass man die Lösung in eine Flüssigkeit einspritzt, welche die Nitrocellulose zum Erstarren bringt, z. B. Wasser, und den entstehenden Faden wie einen Coconfaden aufnimmt und behandelt. Als Spinnorgane zum Einspritzen des Collodiums dienen Capillarrohre, welche von einem mit Wasser gefüllten Rohre umgeben sind. Diese Spinnorgane, welche schon aus inzwischen erfolgten Veröffentlichungen bekannt waren, werden in der jetzt patentirten Maschine auf einem gemeinsamen Rohre angeordnet, welches von zwei zur Circulation von heissem Wasser dienenden Canälen umgeben ist. Die Weite des unteren Querschnittes jedes Spinnorgans wird durch eine conische Stange geregelt, welche man mehr oder weniger tief in den unteren Theil des Organs einführt. Das Umhüllungsrohr jedes Spinnorgans wird mit leichter Reibung von einer aus zwei gekrümmten Blattfedern gebildeten Zange umfasst und alle Zangen führen unter Vermittelung von Winkelhebeln und gekrümmten Armen eine auf- und abgehende schwingende Bewegung von den Spinnorganen bis über die Spulen oder Haspel aus, so dass die eben entstandenen Fäden, welche über den Rand der Spinnorgane gelangen, sowie die Fäden, welche etwa zerreissen, an den Zangen festkleben und von denselben auf die Spulen gebracht werden, während die Zangen leer auf- und abgehen, so lange die Fäden beim Spinnen nicht zerreissen. Eine rotirende Bürste reinigt die Zangen am oberen Ende ihres Hubes. Die Spindeln der Spulen zum Aufwickeln der Seide sitzen auf losen Wangen einer rotirenden Axe und tragen kleine Rollen, welche mit dem Umfang von auf der Axe befestigten Scheiben in Berührung stehen, so dass die Spulen sich sämmtlich zugleich drehen und die Wangen zum Ersetzen der vollen Spulen durch leere ebenfalls gleichzeitig bewegt werden können. Die Maschine ist von einem Gehäuse umgeben, durch welches ein Strom warmer Luft zum Fortführen der Aether- und Alkoholdämpfe geleitet wird, welche sich aus den Collodiumfäden entwickeln. Um den Aether und Alkohol wiederzugewinnen, lässt man die mit den Dämpfen gesättigte Luft, welche das Gehäuse oben verlassen, andere Condensationsgefässe durchströmen, von welchen des erste mit einer concentrirten Kaliumcarbonatlösong und das zweite und dritte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist. Ueber der Lösung von Kaliumcarbonat sammelt sich der grösste Theil des Alkohols und des Aethers als gesonderte Schicht an, während die Schwefelsäure den Rest absorbirt.

H. Güttler in Reichenstein (Schlesien). Verfahren zur Herstellung einer formbaren Schmelzmasse aus festen

Nitrokohlehydraten und festen Nitrokohlenwasserstoffen. (D. P. 56946 vom 17. December 1889, Kl. 39.) Die festen Nitrokohlehydrate: Nitro-Verbindungen der Cellulose, der Zucker-, Stärke- und Gummiarten löst man in geschmolzenen bei gewöhnlicher Temperatur festen Nitrokohlenstoffen: Di- oder Trinitro-Benzol, -Toluol oder -Phenol, Mono-, Di- oder Trinitro-Naphtalin, und giesst die Mischung oder Schmelze in Formen. Sie erstarrt in denselben zu einer harten knochenähnlichen Masse (genannt »Plastomenit«), welche gegen Witterungseinflüsse unempfindlich ist, sich umschmelzen, giessen, schneiden, abdrehen, bohren, glätten, walzen und pressen lässt und auch als Lack oder Glasur aufzutragen sein soll. Durch Zusatz von färbenden Stoffen zur Schmelzmasse kann man Nachbildungen von Lapis lazuli, Malachit, Alabaster, Elfenbein oder Korallen erhalten, sowie endlich durch Zusatz von sauerstoffreichen Salzen, z. B. salpetersauren, chlorsauren, übermangansauren, chromsauren, pikrinsauren, nitrobenzoësauren oder nitroweinsauren Salzen Explosivstoffe gewinnen, welche zum Theil rauchschwach oder gänzlich rauchfrei sind. Für einen dem Melinit ähnlichen Explosivstoff schreibt der Erfinder 1 Theil Collodiumwolle, 5 Theile Dinitrotoluol und Pikrinsäure oder eines ihrer Salze vor, andere Gemische von Collodiumwolle und Dinitrotoluol, welche mit Erdfarben: Zinkweiss, Kreide, Mennige, Zinnober u. dergl., versetzt sind, werden als Alabaster-Elfenbeinmasse und Korallen-Porphyr-Imitation beschrieben.

A. Eiseler in Charkow (Russland). Dichtungsmittel aus Steinkohlentheer und Knochenkohle. (D. P. 59244 vom 15. Februar 1891, Kl. 22.) Das Dichtungsmittel besteht aus Steinkohlentheer und einem Zuschlage von Knochenkohle, welcher je nach dem gewünschten Grade der Formbarkeit mehr oder minder gross gewählt und unter Druck und eventueller Beigabe von Gespinnstfasern mit dem Theer vermengt wird. Durch die Anwendung von Knochenkohle als Zuschlag zu dem Theer an Stelle der bisher dazu gebrauchten Stoffe, wie Thon oder Sand u. dergl. wird nach den Angaben des Erfinders die Consistenz und Bindekraft eines derartigen Dichtungsmittels wesentlich erhöht, insofern als die Knochenkohle wegen ihrer bekannten Absorptionsfähigkeit gegenüber Verunreinigungen, namentlich organischer Natur beim Vermischen mit Theer unter Druck den letzteren vollkommen in sich aufnimmt und sich mit demselben verbindet.

F. Lehner in Augsburg. Verfahren und Apparat zur Herstellung künstlicher Fäden. (D. P. 55949 vom 9. November 1889, Kl. 29.) Die künstlichen Fäden werden aus einem Gemisch von Lösungen hergestellt, welche Copal oder Sandarach, Leinöl, Nitrocellulose und die Verbrennung hindernde anorganischen Salze enthalten. Co-

pal und Sandarach werden in Aether gelöst, wozu das Leinöl hinzugesetzt wird. Die Cellulose wird behufs leichterer Nitrirung in Kupferoxydammoniakquellen gelassen, dann nitrirt und in Holzgeist gelöst; Natriumacetat oder Ammoniaksalze werden in wässerigen Alkohol gelöst. Die drei Lösungen werden in dem Verhältniss gemischt, dass auf 1 kg Nitrocellulose 200 g Leinöl und 100 bis 200 g Natriumacetat entfallen. Aus dem Gemisch der Lösungen stellt man dadurch Fäden her, dass man es aus einer engen Oeffnung auf einen schnell rotirenden Cylinder austreten lässt, welcher oberhalb von einem Ringmantel und unterhalb von einem Kühlgefäss umgeben ist. Durch die Wärme des Dampfmantels werden die Lösungsmittel aus dem soeben ausgezogenen Faden rasch verdampft, so dass er fest wird und die Dämpfe der Lösungsmittel werden infolge der Drehung des Cylindermantels in den Kühlraum getrieben und hier wieder verdichtet. Man kann auch einen schon fertigen Faden aus Baumwolle oder Wolle mit in den Apparat einlaufen lassen.

H. Kirschbaum u. A. Schnitzer in Stendal. Herstellung einer Ersatzmasse für Lagermetall. (D. P. 55962 vom 20. Juli 1890, Kl. 39.) Zur Herstellung dieser kittartigen Masse, welche in Formen gepresst wird, werden Sägespäne, pulverisirstes Eisen, Graphit und Porzellanerde mit Firniss und Vaselinöl sowie einer geringen Menge schwarzer Seife vermischt. Die aus solcher Masse gepressten Lager für Eisenbahnwagen sollen mit Seifenwasser statt Oel geschmiert werden.

Desinfection. O. Radmann in Bockenheim bei Frankfurt a./M. Verfahren zur Darstellung von Pastillen aus Carbolsäure und Borsäure. (D. P. 55624 vom 16. Juli 1890, Kl. 30.) Um Carbolsäure bequem in fester Form dosiren zu können, vermischt Rademann (D. P. 44525) die in feine Krystalle verwandelte Carbolsäure mit ungefähr einem Zehntel ihres Gewichtes reiner Borsäure. Hierdurch wird ein lockeres schneeartiges Pulver erhalten, welches sich leicht in Pastillenform bringen lässt. Diese haben nun höheren Schmelzpunkt und lösen sich leichter in kaltem Wasser auf als die reine krystallisirte Carbolsäure, in Folge dessen es beispielsweise gelingt, schnell eine dauerhafte 5 procentige wässerige Carbollösung herzustellen. Nach diesem Patent 55624 wird das zur Dosirung der Carbolsäure in fester Form besonders geeignete Gemisch von Carbolsäure und Borsäure wie folgt erhalten: Die durch Erhitzen reiner Carbolsäure erzeugten Dämpfe werden über gleichfalls erhitzte Borsäure geleitet; das so erzeugte Dampfgemenge wird in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen, in welcher sich das Destillat in Form einer lockeren, schneeförmigen Masse ansammelt. Aus derselben werden sodann Pastillen geformt.

Conservirung. J. Sauer in Elberfeld. Verfahren, frischen Pflanzentheilen deren ursprüngliche Geschmeidigkeit und Form dauernd zu erhalten. (D. P. 56784 vom 17. April 1890, Kl. 12.) Die gereinigten Pflanzentheile werden zwei bis drei Tage in eine lauwarme Sodalösung, die unter Umständen einen Zusatz von kaustischer Soda erhält, gelegt, sodann möglichst unter Luftabschluss getrocknet und mit Schweineschmalz oder Olivenöl eingefettet. Um so behandelte Pflanzentheile zum Färben oder Bronziren geeignet zu machen, werden dieselben noch mit einer Dextrin- und Aloëlösung bestrichen.

Dünger. J. W. Lodge in Yorkshire (England). Apparat zum Zerkleinern, Mahlen und Mischen von städtischem Abgängen behufs Verarbeitung derselben auf Dünger. (D. P. 56659 vom 25. Mai 1890, Kl. 16.) Der Apparat besteht aus einer Anzahl über einander angeordneter Sichte- und Zerkleinerungsvorrichtungen nebst einer Mischvorrichtung für die festen und flüssigen Abgänge.

Papierfabrikation. A. F. Tölle in Vienenburg. Verfahren zur Herstellung lang- und zähfasrigen Holzschliffs. (D. P. 56107 vom 31. Januar 1890, Kl. 55.) Das geschälte und zerkleinerte Holz wird mit einer kalten Lauge, die aus Portlandcement, Holzasche und Chlornatrium herstellt ist, etwa 10 Stunden unter einem Druck von 5 Atmosphären getränkt. Das so behandelte Holz wird dann auf einem Schleifstein zerkleinert und einer Reinigung unterworfen, um danach behufs Verarbeitung zu Papier oder Pappe auf Filzwalzen abgelassen zu werden.

Berlin, den 15. November 1890.

Gespinnstfasern. Br. Beyer in Grossenhain. Verfahren der Behandlung von Rohseideabfällen zur Herstellung von Unterzeug. (D. P. 57059 vom 14. Juni 1890. Kl. 8.) Die aus Rohseideabfällen oder Bouretteseide hergestellten Garne oder Gewebe, aus denen Gesundheitsunterkleider hergestellt werden sollen, werden zur Entfernung des unangenehmen Seidenbastgeruches etwa 20 Tage lang abwechselnd in Seifenbädern gekocht, nach Bestreuen mit dünnen Schichten Kochsalz (Chlornatrium) gedämpft und der Rasenbleiche ausgesetzt. Das Kochsalz löst sich beim Dämpfen und durchdringt die Seide vollständig; seine Wirkungsweise ist nicht näher aufgeklärt.

Brenn- und Leuchtstoffe. C. Lührig in Dresden, J. A. Yeadon und W. Adgie in Leeds (England). Rotirende Retorte. (D. P. 56399 vom 24. Mai 1890. Kl. 26.) Die rotirende Retorte hat eine

onische Gestalt und in ihrem Innern Rippen, die nach dem weiteren Ende der Retorte, dem Entleerungsende, allmählich auslaufen. Diese Construction bietet folgende Vortheile: Bei der Rotation der Retorte halten die Rippen die zu destillirende Kohle zwischen sich und heben dieselbe beständig mit aufwärts, worauf die Kohle niederfällt, wodurch sie locker und aufgebrochen und das Entweichen der Gase bedeutend beschleunigt wird. Gleichzeitig schieben die Rippen bei der conischen Gestalt der Retorte die Kohle allmählich in der Längsrichtung der Retorte zu ihrem Austrittsrohr, wobei die Destillation alsdann vor sich geht. — Die gasdichte Verbindung wird bei dieser Retorte in folgender eigenthümlicher Weise hergestellt:

Das Ende der Retortenhülse ist abgedreht und so beschaffen, dass dasselbe in einer ringförmigen Nuth einer Verschlussplatte rotirt. In dieser Nuth ist ein Liderungring aus Asbest angebracht. Zwischen dem Boden der Nuth und dem Ring ist eine Dampfkammer vorgesehen, in welche Dampf unter Druck eingeführt wird. Der Dampfdruck presst die Liderung gegen die Verschlussplatte, gestattet jedoch eine Ausdehnung und Zusammenziehung der Liderung und bewirkt so eine gasdichte Verbindung.

Er. J. Jerzmanowski in New-York (V. St. A.). Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas. (D. P. 56400 vom 3. Juni 1890. Kl. 26.) Der Apparat, in welchem durch Einwirkung von Kalk auf Wasserdampf und Kohlenwasserstoffe Leuchtgas erzeugt werden soll, besteht aus einer in einem Ofen gelagerten, zusammengesetzten Retorte, einer wagerechten Retorte und senkrecht in dieselbe eingesetzten Retorten. — Die gesammten Retorten werden mit Kalkstein beschickt und erhitzt. Sobald der Kalkstein in gebrannten Kalk umgewandelt ist, wird ein Gemenge von Wasserdampf und Oel in die wagerechte Retorte durch ein durchlöchertes Rohr eingespritzt. Die hierbei gebildeten Dämpfe und Gase durchstreichen dann die dritten Retorten, um hier in permanentes Gas umgewandelt zu werden. — Die eigentliche Gaserzeugung erfolgt also in der wagerechten Retorte, und die senkrechten Retorten dienen dazu, um das Gas permanent zu machen. Das Oel kann bei diesem Process noch, bevor es in die Kalkretorten eintritt, überhitzt werden.

A. Coze in Reims (Frankreich). Beschickungsvorrichtung für geneigt liegende Retorten. (D.P. 56482 vom 16. October 1890. Zusatz zum Patente 33959 vom 28. März 1885. Kl. 26.) An Stelle der in dem Hauptpatent zur Beschickung verwendeten einzelnen an die oberen Retortenenden fest angeschlossenen Fülltrichter kommt jetzt ein einziges Füllrohr in Anwendung, das senkrecht beweglich an einem Wagen so aufgehängt ist, dass sein gekrümmtes Mundstück nach

und nach vor die oberen Oeffnungen sämmtlicher zu beschickende Retorten angeschlossen werden kann. Dies Füllrohr ist auf der de Retortenmündungen zugekehrten Seite mit sich selbst schliessende Klappen versehen, von denen bei Beschickung irgend einer Retort immer eine vor einen Zuführungstrichter kommt, in welchem das Beschickungsmaterial für die betreffende Retorte entleert wird. Da durch den Trichter in das Füllrohr einfallende Material öffnet die vo ersterem befindliche Klappe des letzteren vermöge seines Gewichtes.

Gebr. Burgdorf in Altona. Continuirlich arbeitende Ofen zur Trocknung und Verkokung von Braunkohlen, Ligniten, moorartigen Kohlen und Torf. (D. P. 56492 vom 12. September 1890. Kl. 10.) Die Verbrennung der im Ofen sich bildenden Schwelgase erfolgt in mehreren übereinander in den Ofen eingebauten Gasverbrennungskammern, aus denen dann die verbrannten heissen Gase direct in die anliegenden Kohlenschichten austreten, dieselben durchstreichen und ihre Wärme in directer Berührung mit den Kohlen an diese abgeben, um schliesslich aus der obersten Zone des Ofens, mit Wasserdämpfen beladen, zu entweichen.

O. Eckhardt in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Steinkohlenbriquets auf kaltem Wege. (D. P. 56793 vom 7. Juni 1890. Kl. 10.) Das zu briquetirende Kohlenklein wird mit einer aus Holzkohlenpulver, Wasserglas und Zinkoxyd bestehenden Masse versetzt und dann unter hohem Druck in kaltem Zustande in Formen gepresst.

Bleichen, Färben. K. E. Klimosch und Fr. C. Weiss in Wien. Verfahren zum Färben mit Anacardiumextract. (D. P. 55247 vom 12. December 1889. Kl. 8.) Das Verfahren dient besonders zur Herztellung von Untergrundausfärbungen für die Indigofärberei, um an Indigo zu sparen. Man taucht die Gewebe eine halbe Minute in Anacardiumextract, presst sie recht kräftig aus, behandelt sie dann 2 — 5 Minuten in einem heissen Bade von Caliumbichromat oder Kupfer- bezw. Eisenvitriol oder Soda und wäscht in kaltem Wasser aus. Die erhaltene säure-, licht-, luft- und waschechte Ausfärbung lässt sich wie Indigo durch Salpetersäure abziehen, wobei die Farbe in Gelb übergeht. Auch die später aufgesetzte Indigofärbung ist vollständig echt. Das Anacardiumextract wird aus den zerkleinerten Früchten der Bäume Anacardium orientale oder A. occidentale durch Ausziehen mittelst Alkohol gewonnen.

W. Elbers in Hagen i/W. Verfahren zum Aetzen von Azoroth auf Küpenblau. (D. P. 55779 vom 13. Mai 1990. Kl. 8.) Das in der Indigoküpe blau grundirte Gewebe klotzt man nach dem

Waschen und Trocknen mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol unter Zusatz von Türkischrothöl und bedruckt es am folgenden Tage mit einer Aetzpaste, welche als Aetzmittel Kaliumchromat in Form von sogenannter Chromverdickung und als Chromogen diazotirtes Amidonzobenzol, sowie geringe Mengen Natronsalpeter, essigsauren Kalk, essigsaure Thonerde und Zinnsalz enthält. Die Chromverdickung wird aus Kaliumbichromat, Soda, Traganthschleim und Ammoniak bereitet. Nach dem Drucken wird das Gewebe kurze Zeit mit lauwarmer verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure behandelt. Der sofort nach dem Drucken direct auf der Faser erzeugte Azofarbstoff erscheint wegen des blauen Untergrundes zunächst in brauner Farbe und tritt erst bei der Entwicklung mit Säure, bei welcher in bekannter Weise durch die in Freiheit gesetzte Chromsäure der Indigo an den bedruckten Stellen fortgeätzt wird, klar in rother Farbe auf blauem Grunde hervor. Unter den vom Erfinder untersuchten Diazoverbindungen erwies sich nur das diazotirte Amidoazobenzol gegen Chromsäure so beständig, dass es in dieser Weise auf Indigoblau geätzt werden kann.

Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zum Färben von Leder und anderen gerbstoffhaltigen Stoffen mit Hülfe von Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen aromatischer Amine. (D. P. 55837 vom 21. Februar 1890. Kl. 8.) Werden gerbstoffhaltige Stoffe wie Leder, Jute, Cocosnussfaser, Holz oder mit Tannin, Sumach, oder Catechu präparirte Baumwolle oder Seide mit wässerigen Lösungen von Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen aromatischer Amine getränkt, so erzeugen dieselben mit dem Gerbstoff auf der Faser Azofarbstoffe von gelber oder brauner Farbe. Als solche Amine finden Verwendung: Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, käufliches Xylidin, *m*- und *p*-Nitroanilin, Nitro-*o*- und *p*-toluidin, Nitro-*m*- und *p*-xylidin, Dinitroanilin, α- und β-Naphtylamin, *p*-Phenylendiamin, Amidoazobenzol und -toluol, Benzidin, Tolidin, Sulfanilsäure und Toluidinsulfosäure. Um z. B. lohgares Leder gelb zu färben, versetzt man 9.3 kg Anilin mit 24 kg Salzsäure und 100 bis 1000 Liter Wasser und weiter unter Umrühren und Abkühlen mit der Lösung von 7 kg Natriumnitrit in der dreifachen Menge Wasser und bestreicht mit der erhaltenen Lösung das Leder, welches vorher mit einer 1 bis 10procentigen Lösung von Natriumacetat getränkt wurde.

P. Jaeger in Esslingen. Verfahren zur Herstellung von imitirtem Nussbaumholz. (D. P. 55939 vom 31. August 1890. Kl. 38.) Das zu färbende Holz wird in geschnittenem Zustand in einem luftdicht zu verschliessenden Raume unter lagenweiser Zwischenschichtung von frischer Nussbaumrinde aufgeschichtet und 10 bis 14

Tagen der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt. Derselbe löst hierbei die dunklen Farbstoffe der Nussbaumrinde auf und führt sie den Brettern zu, welche dieselben aufsaugen. Um auch die dunklen Schattirungen und Masern des Nussbaumholzes nachzuahmen, legt man auf die betreffenden Stellen der Bretter schmale Streifen aus Nussbaumrinde, welche mit einem Gemenge von Ebenholzbeize und Eisenfeilspänen bestrichen sind.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung im Verfahren zur Herstellung licht- und seifenächter Färbungen mittelst der den Diamidodiphenoläthern entstammenden Farbstoffe. (D. P. 52873 vom 24. August 1889. II. Zusatz zum Patent 50463 [1]) vom 17. Februar 1889, Kl. 8). Die Nachbehandlung der Ausfärbungen mit Kupfer-, Nickel- und Zinksalzen zu dem Zwecke, die Widerstandsfähigkeit gegen Licht und Waschmittel zu erhöhen, wird jetzt auch auf diejenigen Farbstoffe ausgedehnt, welche durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf diejenigen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren erhalten werden, welche durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes 40571 [2]) und der β-Naphtoldisulfosäure F des Patentes 44079 [3]) entstehen. Die betreffenden Ausfärbungen mit Kupfersalzen sind grünblau und mattblau.

F. Mommer & Cie. in Barmen-Rittershausen. Verfahren zum Färben vom Anilinschwarz. (D. P. 56090 vom 21. November 1889, Kl. 8). Beim Färben von Anilinschwarz nach bekannten Verfahren mit Hülfe von Anilinsalzen und Oxydationsmitteln, speciell Chromaten, sollen nach diesem Patent solche Körper zugegeben werden, welche von den Oxydationsmitteln sofort gefällt werden und infolgedessen die Anilinsalze mitreissen und auf der Faser festhalten z. B. Albumin, Caseïn oder Leim. Beispielsweise setzt man zu einer 10procentigen Leimlösung 20 pCt. salzsaures Anilin, tränkt mit dem Gemisch, welches auch in der Kälte ganz dünnflüssig bleibt, die schwarz zu färbenden Gewebestoffe, presst und schleudert die überschüssige Lösung ab und taucht die Gewebe dann in eine Lösung von Chromsäure oder deren Salzen und Kupfer- und Eisenoxydsalzen bezw. Chloraten oder Manganaten.

H. Thies in Laaken bei Rittershausen, Rheinland und E. Herzig in Reutlingen, Württemberg. Neuerung im Bleichprocess. (D. P. 56705 vom 18. Juli 1890, Kl. 8). Die Faserstoffe

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 183 und 673.
[2]) Diese Berichte XX, 3, 667.
[3]) Diese Berichte XXI, 3, 767.

werden vor dem Bäuchprocess durch einen Zusatz von Flusssäure gesäuert und darauf gedämpft, zu dem Zwecke, die Kieselsäure und die Beimischungen der die Baumwollfaser bildenden Cellulose, z. B. das Proteïn des Zelleninhalts, verholzte Membrane, Egrenirschaalen, Bast- und Korkbestandtheile für die Lösung vorzubereiten und die Wirkung der Salzsäure oder Schwefelsäure, welche man beim Bäuchen anwendet, zu verstärken.

Org. Verbindungen, verschiedene. Firma Dr. F. v. Heiden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Phenoldicarbonsäureestern und der entsprechenden Säuren. (D. P. 56621 vom 13. August 1891, Kl. 12). In den Alkylestern der drei Oxybenzoësäuren kann der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkalimetalle ersetzt werden; diese salzartigen Verbindungen lassen sich trockeu darstellen, ohne dass eine Verseifung der Ester eintritt. Behandelt man die ganz trocknen Verbindungen in einem Autoclaven unter Druck bei 140° bis 180° C. mehrere Stunden mit Kohlensäure, so entstehen in der gleichen Weise wie die Salicylsäure aus den Alkaliphenolaten durch Einwirkung der Kohlensäure, die Alkalisalze der sauren Ester der Phenoldicarbonsäuren. Der Inhalt des Autoclaven nach der Operation löst sich in Wasser, und aus der filtrirten Lösung fällt ein Zusatz von Mineralsäuren die Oxyestersäuren aus. Durch Abspaltung des Alkyls vermittelst Salzsäure oder auf andere Art werden die freien Phenoldicarbonsäuren (Oxyphtalsäuren) aus diesen Oxyestersäuren gewonnen. Es entsteht:

1) aus dem sogen. gaultheriasauren Natrium die β-Oxyisophtalsäure;
2) aus dem natriummetaoxybenzoësauren Aethylester die Oxyterephtalsäure;
3) aus dem natriumparaoxybenzoësauren Aethylester die α-Phenoldicarbonsäure.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Isobutyl-Phenol- bezw. Kresoljodiden. (D. P. 56830 vom 2. November 1890. IV. Zusatz zum Patente 49739 [1]) vom 9. März 1889, Kl. 12). Nach dem Verfahren des Hauptpatentes, Anspr. 1, werden dargestellt: *p*-Isobutylphenoljodid, *p*-Isobutyl-*m*-Kresoljodid und *p*-Isobutyl-*o*-Kresoljodid, indem an Stelle der dortgenannten Phenole hier *p*-Isobutylphenol, *p*-Isobutyl-*m*-Kresol- und *p*-Isobutyl-*o*-Kresol gesetzt wird.

Fette und Oele. R. Krause in Wittenberge. Verfahren zur Darstellung von Schmier- und Einfettungsölen aus dünnflüssigen Mineralölen. (D. P. 55950 vom 16. Januar 1890,

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 77 und XXIV, 3, 104 und 105.

Kl. 23.) Eine Lösung bezw. Emulsion von Wollfett in Kali- oder Natronlauge wird mit concentrirter Alaunlösung gefällt, wobei eine braune, weiche, schwammige, klebrige Masse erhalten wird, welche als »Aluminiumlanolat« bezeichnet wird. Diese Masse wird durch Abpressen und Waschen mit heissem Wasser von Salz und Seife befreit, getrocknet und dann in den Mineralölen, welche zu Schmierölen verdickt werden sollen, unter Erwärmen aufgelöst. 1 Theil Aluminiumlanolat liefert noch mit 14 Theilen dünnflüssigen schottischen Mineralöls vom specifischen Gewicht 0.855 bis 0.860 ein Schmier- oder Einfettungsöl von der Zähflüssigkeit des Baumöls.

A. Seibels in Berlin. Verfahren zur Herstellung von braunem Schwefellanolin. (D. P. 56491 vom 1. August 1890, Kl. 23.) Man erhitzt das Lanolin mit etwa 20 pCt. Schwefelblumen auf 120°, wobei sich der Schwefel grösstentheils auflöst, giesst von dem Rest geschmolzenen Schwefels ab und erhitzt weiter auf etwa 230°, wobei unter Bräunung und Entwickelung von Schwefelwasserstoff das Schwefellanolin entsteht, welches sich, wie das Wollfett, mit einer grofsen Menge Wassers zu einem haltbaren Gemisch verreiben lässt. Das Schwefellanolin soll als Zusatz zu Seifen und als Raupenleim verwendet werden.

B. Herrnhut in Turin. Mit Dampfstrahlvorrichtungen versehener Apparat zur Zersetzung von Fetten in Fettsäuren und Glycerin. (D. P. 56574 vom 24. Juni 1890, Kl. 23.) Um bei der Zersetzung der Fette durch heisses Wasser oder Dampf die Reaction zu beschleunigen, wird in diesem Apparate eine ununterbrochene Circulation und Zerstäubung der Fettmasse hervorgerufen. Durch einen der mit Hochdruckdampf gespeisten Dampfstrahl-Injectoren wird die Masse aus dem unteren Theil eines verticalen Cylinders angesaugt und zerstäubt in den Apparat geschleudert; ein zweiter Injector saugt die Fettmasse ununterbrochen aus dem Apparate ab und drückt sie in eine Kühlschlange, und ein dritter Injector mischt die aus dem Kühler kommende Fettmasse mit Dampf und bläst sie zerstäubt wieder in den Cylinder ein. Durch die Kühlschlange soll die Dampfspannung der Masse vermindert werden; als Kühlmittel wird Glycerinwasser verwandt, welches beim Kühlen gleichzeitig concentrirt wird. Zur Zersetzung einer einmaligen Beschickung des Apparates sind angeblich nur 1½—2 Stunden erforderlich, während man bisher 6—7 Stunden rechnete.

A. Seiffert in Frankenstein. Talg- und Wabenschmelzapparat. (D. P. 56585 vom 11. October 1890, Kl. 23.) Dieser Schmelzapparat besteht aus drei in einander gesteckten Kesseln, von welchen der äussere ein Wasserbad bildet und der innere, gelochte

ie auszuschmelzende Masse enthält. Dieselbe wird von dem durch ie oben gelochte Wandung des zweiten Kessels aus dem Wasserbade intretenden Dampf erhitzt, so dass das Fett oder Wachs geschmolzen n den zweiten Kessel fliesst, von wo es durch einen Hahn in einen Sammelbehälter abgelassen wird. Das in den Rückständen noch orhandene Fett oder Wachs wird mittelst einer Kolbenscheibe mit Handspindel ausgepresst.

Société des parfums naturels de Cannes in Paris. Verfahren, die durch Extraction mittelst flüchtiger Lösemittel gewonnenen Fette oder Oele durch Behandlung mit Luftleere und Wasserdampf vom Lösungsmittel zu befreien. (D. P. 58988 vom 18. März 1891, Kl. 23). Man dampft die Lösung der Fette oder Oele zunächst im Vacuum-Verdampfapparat soweit ein, bis in demselben eine Steigerung der Luftverdünnung und der Temperatur eintritt und lässt darauf trockenen Wasserdampf auf die Lösung wirken, wobei man sie auf einer Temperatur hält, welche die Verdichtung desselben ausschliesst. Auf diese Weise verhütet man die sonst leicht eintretende Bildung von Emulsionen von Fetten oder Oelen und Wasser, welche Lösungsmittel zurückhalten und den Oelen ein trübes Aussehen ertheilen.

H. Nördlinger in Frankfurt a/M. Verfahren zur Reinigung von Pflanzenölen. (D. P. 58959 vom 9. November 1891, Kl. 23). Zur Reinigung der frischen Pflanzenöle von schleimigen Bestandtheilen werden zunächst besondere Reinigungsöle hergestellt, indem man die Zink-, Cadmium-, Eisen-, Mangan-, Blei- oder Kupfer, Salze von höheren Fettsäuren oder von Harzsäuren: Abietinsäure-Sylvinsäure, Pimarsäure oder von Benzoësäure oder ihrem Homologen in 10—20 Theilen Oel unter Erwärmen bis etwa 150° C. löst, die Lösung abkühlen lässt und die klare Flüssigkeit von den ungelösten Verunreinigungen abzieht. Die zu reinigenden Pflanzenöle vermischt man mit ungefähr 5—10 pCt. von einem dieser Reinigungsöle, wobei sich nach einiger Zeit aus den schleimigen Bestandteilen der Oele und der Metallsalze der Reinigungsöle Niederschläge bilden, von welchen man die gereinigten klaren Oele abzieht.

Holz. P. Heidemann in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Relief-Intarsien und geprägter Lederimitation. (D. P. 56884 vom 11. Juli 1890, Kl. 38). Das Holzfournier, aus welchem die Nachbildung hergestellt werden soll, brennt man zuerst in einem Theil seiner Fläche nach einem Muster und prägt darauf einen Theil der Platte: den gebrannten oder den nicht gebrannten Theil, zwischen entsprechenden Metallplatten, welche ein Eingravirung und Reliefausbildung in der Umwandung der Pressform besitzen. Oder es

erhält auch der zweite Theil der gebrannten Fournierplatte eine von der Reliefauspressung verschiedene Ausprägung durch kleine narbenartige Vertiefungen und Erhöhungen der Pressplatte, um das Aussehen von geprägtem doppelfarbigen Leder hervorzurufen.

Farben. J. Curtius in Duisburg. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Ultramarin. (D. P. 58779 vom 5. November 1890, Kl. 22). Das innige Gemenge der zerkleinerten Rohmaterialien wird in einem metallenen Behälter erhitzt. Dieser ist auf der Innenseite mit einer undurchlässigen Fütterung von feuerfestem Cement oder Thonerdesilicaten, Koks, Graphit unter Anwendung eines verkohlbaren organischen Bindemittels, wie Dextrin, Syrup überzogen, um dadurch eine Vermischung der aus den metallenen Behältern entweichenden gasförmigen, flüchtigen und flüssigen Producte mit den Heizgasen zu verhindern, eine Wiedergewinnung der ersteren zu ermöglichen nnd durch die gute Wärmeleitungsfähigkeit der Gefässwandungen eine gleichmässige Erhitzung der Beschickung und ein gleichmässiges Product bei geringem Brennmaterialverbrauch zu erzielen. Der zur Ausführung des Verfahrens dienende Retortenofen besteht aus einer Anzahl von metallenen Retorten, welche sämmtlich innen mit einem dichten feuerbeständigen und chemisch widerstandsfähigen Ueberzug überkleidet, an einen Kühl- und Oxydationsraum sowie an Absorptionsgefässe oder an eine Bleikammer angeschlossen und event. mit einem verschliessbaren Luftzuführungsrohr versehen sind, um die Oxydation des Ultramarins je nach Bedürfniss in dem Retorten- bezw. Kühlraum vornehmen, die entweichenden, mit den Heizgasen sich sonst vermischenden Gase und flüssigen Producte auffangen und auf diese Weise den Schürprocess ohne Unterbrechung fortführen zu können.

Nahrungs- und Genussmittel. Ch. L. Jeunet Aîné in Paris. Verfaren zur Gewinnung von Lab. (D. P. 56460 vom 5. März 1890, Kl. 53.) Kälbermagen werden 24 Stunden mit Wasser behandelt und darauf bei einer Temperatur, welche 60—66° C. nicht überschreiten darf, der Destillation unterworfen. Das Labferment soll hierbei in das Destillat übergehen.

Ed. Schramm in Charlottenburg und A. Chechong in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Dauerbrod. (D. P. 56215 vom 7. October 1890, Kl. 2.) Die warmen Brode werden unter Ausschluss der äussern Luft in dicht zu verschliessende Kisten gepackt, wobei vor, während und nach der Verpackung die heisse sterilisirte Backofenluft durch die Kiste gesaugt wird.

E. Suchsland in Halle a. S. Verfahren zur Herbeiführung einer sicheren Gährung. (Fermentation) in Tabaken jeder Sorte. (D. P. 56539 vom 8. Juli 1890, Kl. 79.)

Durch Uebertragung von gezüchteten Gährungserregern, die von fermentirtem Tabak gewonnen sind, wird in Tabaken jeder Sorte die Gährung sicher hervorgerufen oder schon bei vorhandener Gährung beliebig verstärkt.

J. F. H. Gronwald und E. H. C. Oehlmann in Berlin. Sterilisirungsapparat für Milch und dergl. (D. P. 56508 vom 16. April 1890, Kl. 53.) Die Erfindung bezieht sich auf eine Ausführungsform des durch Patent 53778[1]) geschützten Sterilisirapparates.

Paul und Ingwersen in Husum. Conservebüchse. (D. P. 56561 vom 31. August 1890, Kl. 53.) Die Conservebüchse besteht aus einer Aussenbüchse und einer Innenbüchse. Letztere ist ringsherum, sowie im Deckel und Boden durchlocht. Der Abstand zwischen Aussen- und Innenbüchse ist in geeigneter Weise gesichert. Die mit einem lose eingelegten Deckel verschliessbare Innenbüchse wird mit der betreffenden Conserve gefüllt, welche beständig von Flüssigkeit umgeben bleibt.

C. Weigelt in Berlin. Verfahren zur Bereitung von Kraftfutter. (D. P. 56982 vom 10. Januar 1890, Kl. 53.) Rübenschnitzel, Pülpe, Biertreber und ähnliche Abfallstoffe sollen durch Mischen mit Fischfleisch oder Fischabfällen an Protëin bezw. Fett angereichert werden. Die Mischung wird getrocknet und um den hierbei auftretenden Thrangeruch zu beseitigen, wird dem zerkleinerten Fischmaterial vor dem Trocknen $^1/_4$ bis 1 pCt. Aetzkalk oder Aetznatron zugesetzt.

G. Calov in Koschentin. Metallisches, zerstäubungsfähiges Insecten-Vertilgungsmittel. (D. P. 55321 vom 20. Juli 1890, Kl. 45.) Das Mittel besteht aus einer Mischung von ungefähr 85 pCt. Zinkstaub mit 15 pCt. Magnesiumcarbonat.

P. Leonardi, P. Zen fu Guiseppe und G. Sardi in Venedig. Mittel zur Vertilgung von Insecten. (D. P. 57108 vom 26. October 1890, Kl. 45.) Das Mittel besteht aus einem Extracte von Chrysantemumpulver, wobei Wachs, Fette und feste Kohlenwasserstoffe, mit dem Extracte gemischt, in die Form von Räucherkerzen gebracht werden, während die Flüssigkeiten oder aus dem Extracte gewonnene Krystalle zerstäubt oder verbrannt werden.

Gährungsgewerbe. W. Genge in Gr. Schmückwalde, (Ostpreussen). Hefen- und Gährbottichkühler. (D. P. 55575 vom 3. Juni 1890, Kl. 6.) Dieser Kühler ist nach Art der durch das Kühlwasser bethätigten Rühr- und Kühlapparate eingerichtet.

---

[1]) Diese Berichte XXIV, 3, 228.

H. Pfeil in Cronberg b. Frankfurt a./M. Apparat zum Ausbreiten eines Klärmittels über Flüssigkeiten. (D. P. 55992 vom 7. Juni 1890, Kl. 6.) Der Apparat besteht aus einem Trichter, dessen seitlich gebogener Fuss am Ende geschlossen und seitlich gelocht ist und in das Fassinnere gesteckt wird. Durch diese Oeffnungen strömt das Klärmittel aus. Durch regelmässiges Drehen wird ein gleichmässiger Schleier des Klärmittels über die Flüssigkeit ausgebreitet.

J. A. H. Hasbrouck in Plainfield (V. St. A.). Verfahren und Apparat zum Altmachen alkoholhaltiger Flüssigkeiten. (D. P. 56305 vom 11. Januar 1890, Kl. 6.) Die erwärmten alkoholhaltigen Flüssigkeiten werden mit Sauerstoffgas in einem luftdichtschliessenden, mit verkohlten Wänden versehenem Holzgefässe behandelt. In letzterem sind im rechten Winkel Arme angeordnet, welche bei der Drehung des Gefässes die zu behandelnde Flüssigkeit heben und in feiner Vertheilung durch das im Behälter befindliche Sauerstoffgas zurückfallen lassen.

Fr. König in Turin (Italien). Verfahren und Apparat zur Herstellung von Schaumwein. (D. P. 56999 vom 10. August 1890, Kl. 6.) Das Verfahren besteht darin, dass man den Wein während der letzten Gährung durch Filtrirmaterial, welches innerhalb des Gährgefässes selbst oder in einem damit verbundenen Behälter angeordnet ist, in den unteren Theil eines Abfüllgefässes strömen lässt, dessen oberer Theil zur Druckausgleichung mit dem oberen Theil des Gährgefässes verbunden ist.

J. Richter in Bützow. Pasteurisirungsapparat. (D. P. 57001 vom 15. August 1890, Kl. 6.) Der Apparat besteht aus einer Batterie von vier Kästen, von welchen zwei zum Erhitzen und zwei zum Kühlen des Bieres dienen. Die Einrichtung ist ohne Zeichnung schwer zu beschreiben.

Zucker. H. Koch in Halle a. S. Verfahren zur Behandlung von Kokspulver zur Erhöhung seiner Entfärbungskraft. (D. P. 55922 vom 13. März 1890, Kl. 89.) In 3 Theilen geschmolzenen Aetzalkalis oder Alkalicarbonats werden 2 Theile gemahlenen Koks, z. B. Braunkohlenkoks eingerührt, worauf das Gemisch unter gutem Rühren etwa 20 Minuten lang auf Rothgluth erhalten wird. Die erkaltete und zerkleinerte Schmelze wird mit heissem Wasser ausgewaschen, mit Salzsäure schwach angesäuert, wieder ausgewaschen und getrocknet. Durch ein solches Präparat sollen Abwässer aus Theerschwelereien, Kloakenwässer sowie geschmolzenes Paraffin kräftig entfärbt werden. Durch das Schmelzen mit Alkalien werden vermuthlich Silicate, welche die Kohle im Koks umhüllen und in Folge dessen ihre Wirkung beeinträchtigen, beseitigt.

A. H. J. Bergé in Brüssel. Verfahren zur Umwandlung stärkehaltiger Substanzen in Stärkegummi oder Dextrin. (D. P. 55868 vom 27. April 1890, Kl. 89). Die stärkehaltigen Substanzen werden vollständig trocken in einer Atmosphäre von Schwefligsäure-Anhydrid unter Druck auf 120—190° C. erhitzt, je nachdem das Stärkegummi nur in heissem oder schon in kaltem Wasser löslich sein soll. Die Höhe des Drucks kann durch Einpumpen von schwefliger Säure oder einem andern Gas gesteigert werden.

H. Brackebusch in Berlin. Verfahren zur Herstellung heller Kartoffel-Trockenpülpe. (D. P. 56558 vom 13. December 1889, Kl. 89.) Der Pülpe wird vor dem Trocknen Essigsäure zugesetzt; dieselbe verhindert, wie die Mineralsäuren, dass die Pülpe schwarz wird, ohne jedoch, wie jene, die Stärke und das Zellengewebe erheblich chemisch zu verändern, und verflüchtigt sich beim Trocknen fast vollständig wieder.

E. Pechnik in Gross-Peterwitz bei Ratibor, C. Bögel in Brieg und S. Stein in Gross-Peterwitz. Verfahren zur Reinigung von Zuckerlösungen mittelst Wasserstoffsuperoxyds. (D. P. 56466 vem 22. April 1890, Kl. 89.) Die kalkhaltigen Syrupe und Melassen werden mit $^1/_{20}$ bis 5 pCt. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung und darauf mit Phosphorsäure und Magnesia versetzt, worauf sie von dem gebildeten Niederschlage getrennt werden. Die auf die Weise gereinigten Zuckerlösungen werden zum Decken von Rohzucker und die hierbei ablaufenden Syrupe statt Wasserstoffsuperoxyd-Lösung zum Einbringen in andere zuckerhaltige Flüssigkeiten verwendet. Ferner versetzt man die Lösungen mit Salicylsäure, um Zuckerverluste in Folge von Zersetzungen bei diesem Verfahren zu vermeiden.

L. Wulff in Schwerin i/M. Neuerung beim Verkochen von Zuckersäften auf Korn. (D. P. 56867 vom 29. Juli 1890, Kl. 89). Der in den Centrifugen ohne Verdünnung abgeschleuderte Syrup sammt dem in ihm enthaltenen Krystallmehl von den vorhergehenden Suden desselben Productes wird, nachdem das Einziehen von Dicksaft in das Vacuum aufgehört hat, in dasselbe eingezogen, um die Füllungen zu verdünnen und das Krystallmehl wieder aufzulösen, und bei zu grosser Ansammlung von Verdünnungssyrup wird ein Theil von demselben, nachdem das Krystallmehl sich abgesetzt hat, aus dem continuirlichen Betriebe zur Verkochung auf Nachprodukt ausgeschaltet, während der Kochsatz ins Vacuum eingezogen wird.

Sprengstoffe. L. Ochse in Köln a. Rh. Verschlussvorrichtung für Sprengpatronen mit Knallgasfüllung. (D. P. 56202 vom 29. Juli 1890; Zusatz zum Patent 50861 [1]) vom 16. März 1889,

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 263.

Kl. 78.) Um Patronen für Knallgasfüllung mit dichtem Verschluss aus Glas herstellen zu können, wird die unter 50861 patentirte Verschlussvorrichtung in der Weise geändert, dass an der Stelle, wo das Ende der Patrone mit einem Innengewinde versehen ist, in welches der das Abschlussventil enhaltende Körper eingeschraubt ist, bei der neuen Vorrichtung die Glaspatrone unten in ein Aussengewinde endigt, in welches der glatte, nur oben mit Gewinde und als Spitze mit einem abgeschliffenen Glaskonus versehene Ventilkörper eingeschraubt wird.

P. Ward und E. M. Gregory in London. Verfahren zur Herstellung elektrischer Zünder. (D. P. 56408 vom 22. Mai 1890, Kl. 78.) In die verticalen Durchbohrungen einer Platte werden Metallstöpsel, welche an ihren haubenförmig gestalteten Köpfen mit kleinen Höhlungen für die Enden der Leitungsdrähte versehen sind, eingeschoben, so dass das haubenförmige Köpfchen nach oben gerichtet ist und über demselben in der verticalen Durchbohrung noch etwas Raum frei bleibt. Dieser letztere wird sodann mit einem nicht leitenden Material, z. B. einer Mischung aus Schlämmkreide und Leim oder Gummi, ausgegossen. Nachdem diese Masse erstarrt ist, werden die Stöpsel nach oben gestossen und die mit obiger Mischung versehenen Drähte herausgenommen. Sie tragen dann an dem nicht leitenden Theil eine runde Höhlung mit den beiden in dieselbe hineinragenden, von einander isolirten Drahtenden. Diese Höhlung wird dann mit Zündsatz ausgefüllt, worauf der Zünder noch eine schützende bezw. isolirende Umhüllung aus der oben genannten Mischung von Schlämmkreide und Leim etc. erhält. Vor dem Gebrauch muss die Drahtschlinge auseinander geschnitten werden.

H. de Chardonnet in Paris. Verfahren und Apparat zur Gewinnung einer stärkeren und einer schwächeren Salpetersäure aus dem von der Nitrirung der Cellulose herrührenden Säuregemisch. (D. P. 56655 vom 23. April 1890, Kl. 78.) Das Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch wird durch einen Stutzen in eine erste Blase, welche constant auf ca. 130—170° erhitzt wird, eingeführt; aus derselben destillirt ziemlich reine Salpetersäure ab, während die gereinigte Schwefelsäure zu Boden sinkt und durch ein Rohr in eine zweite Blase überfliesst. Diese zweite Blase wird constant auf ca. 200—210° erhitzt; aus derselben destillirt eine schwache Salpetersäure ab, während die auf ca. 62° B. concentrirte Schwefelsäure zu Boden sinkt und dort abgezogen wird.

Dynamit-Actiengesellschaft vorm. A. Nobel & Co. in Hamburg. Verfahren zur Darstellung von zu Schiesspulver geeigneter Sprenggelatine. (D. P. 56785 vom 2. Mai 1890; Zusatz zum Patent 51471 [1]) vom 3. Juli 1889, Kl. 78.) Das Verfahren

[1]) Diese Berichte XXIII, 3, 528.

des Hauptpatentes wird jetzt dahin abgeändert, dass wasserdurchtränkte Nitrocellulose von vorn herein nur mit der erforderlichen Menge Nitroglycerin, welche in dem Endproduct enthalten sein soll, innig vermischt wird. Nach eingetretener Gleichförmigkeit in der Mischung lässt man nun in der erwähnten höheren Temperatur, wie dies im Hauptpatent beschrieben ist, das Gelatiniren vor sich gehen und bearbeitet die Masse, gleichfalls wie beschrieben, weiter. Beim Kneten und Walzen und Pressen in der höheren Temperatur wird das in der Masse enthaltene Wasser zum grössten Theil mechanisch entfernt, zum anderen Theil aber daraus verdampft.

H. Kolf in Bonn. Verfahren zur Herstellung eines gefahrlos zu handhabenden rauchlosen bezw. rauchschwachen Schiesspulvers. (D. P. 56786 vom 4. Mai 1890, Kl. 78.) Kohlenhydrate enthaltende Substanzen aller Art wie: Malzkörner, Malzschrot, Malzmehl und Abfälle aus der Maische, Waldmoos, Schilf, Flechtenarten, isländisches Moos, Rübenschnitzel, Johannisbrot, Altheawurzel, deren Strauchwerk und Blätter, Erdnuss-, Palmkern-, Baumwollensamen- und Cocosnussmehl, Poloieho, Farinha de Mandioka, Abfälle aller Art aus der Stärkefabrikation, Brauerei, Brennerei werden in bekannter Weise mit Salpetersäure und Schwefelsäure, zweckmässig bei einer Temperatur von 20 bis 30° C. in Kesseln oder Bottichen, gewünschtenfalls unter einem Druck von 2 bis 5 Atmosphären nitrirt, gewaschen, getrocknet und zerkleinert. Die nitrirten Stoffe werden sodann durch Behandeln mit Schwefelalkalien unter einem Druck von ca. 5 Atmosphären geschwefelt; nach beendeter Reaction werden die überschüssigen Schwefelalkalien durch Auswaschen entfernt. Hierauf werden die geschwefelten und nitrirten Substanzen noch mit Alkalinitrat beladen, indem dieselben nach einem bei 60 bis 80° C. erfolgten Trocknen in einer etwa 5 bis 20 procentigen Lösung von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumnitrat bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden lang einem zweckmässig durch Luft- oder Flüssigkeitspressung erzeugten Druck von etwa 4 bis 5 Atmosphären unterworfen werden. Um nun das so erzeugte Product in eine körnige oder prismatische, haltbare compacte Form zu bringen, wird dasselbe, nachdem es einmal flott ausgewaschen und getrocknet wurde, mit einer zweckmässig 20 procentigen, selbst noch stärkeren Lösung der Dinitroverbindung eines der angegebenen Kohlenhydratmaterialien oder von Cellulose behandelt bezw. getränkt oder durchfeuchtet, alsdann vermittelst Pressung zu Körnern, Platten, Prismen in gewünschter Weise geformt und getrocknet, wonach es zur Verpackung bezw. zum Gebrauch fertig ist.

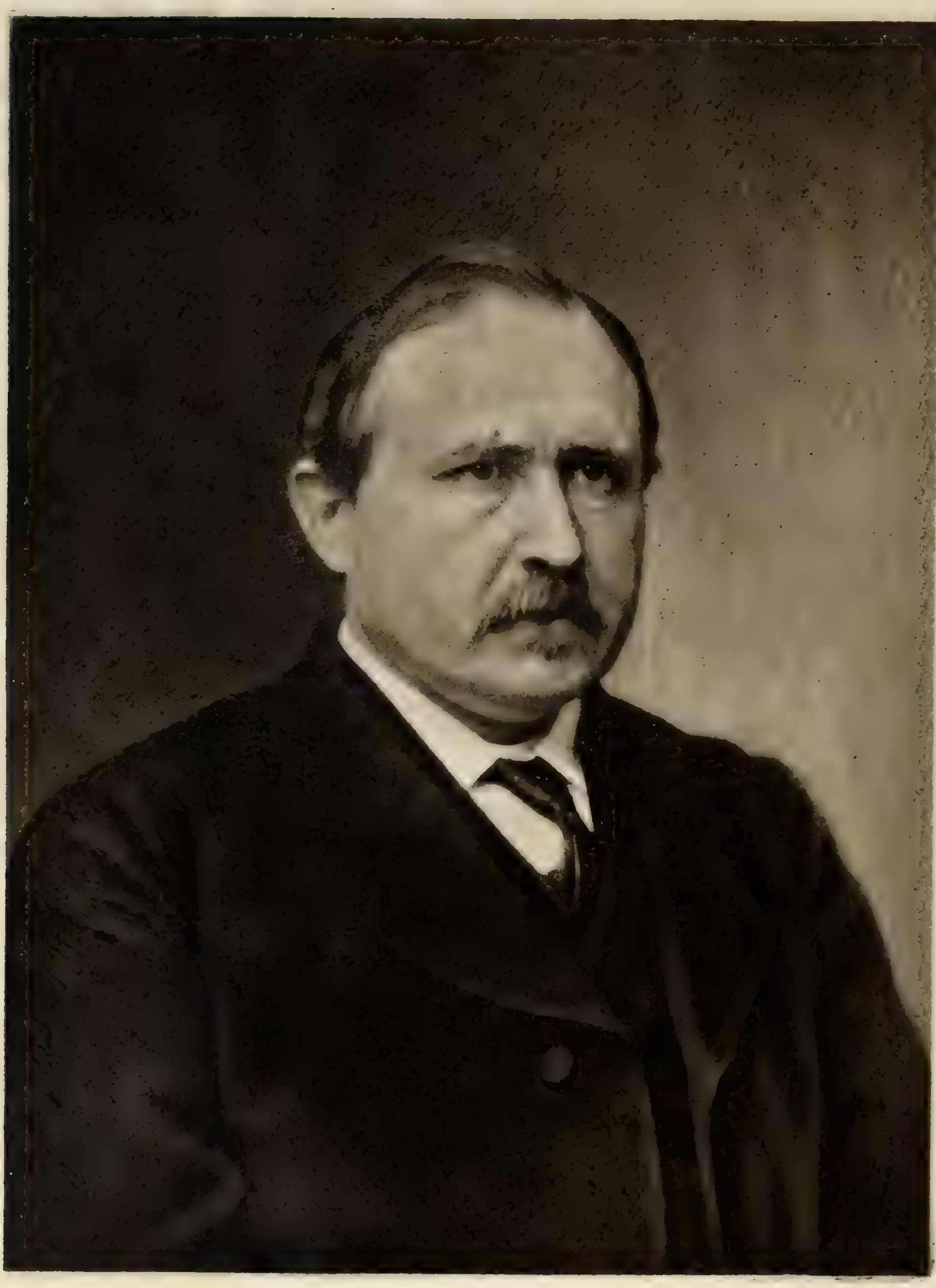
Photographie. W. Rebikow in St. Petersburg. Verfahren, um Agar-Agar für lichtempfindliche Emulsionen geeignet zu machen. (D. P. 56573 vom 20. Juni 1890, Kl. 57.) Die beim

Auflösen von Agar-Agar entstehende Färbung, welche sich durch Filtration nicht beseitigen lässt, wird entweder beseitigt durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen, wodurch sich die die Trübung hervorrufenden Theilchen zusammenballen und durch Decantiren entfernt werden können, oder durch Einwerfen von durchkochtem Filtrirpapier, hygroskopischer Watte oder anderen fasrigen Stoffen, welche die Theilchen an sich ziehen und gleichzeitig mit denselben entfernt werden können.

A. G. Green in Lower Clapton, Ch. Fr. Cross und Ed. J. Bevan in London. Copirverfahren mit lichtempfindlichen Farbstoffen. (D. P. 56606 vom 2. September 1890, Kl. 57.) Papier, Gewebe, Gelatinhäutchen oder dergleichen werden mit den Diazoverbindungen von Thioamidbasen oder deren Sulfosäuren getränkt der Wirkung des Lichtes ausgesetzt. Das entstandene Bild wird durch Behandlung mit einem Amin, einem Phenol oder einem Derivat derselben entwickelt. Die Diazoverbindung, mit welcher das Papier u. s. w. getränkt sein soll, kann auch erst in aus der Färberei bekannter Weise auf demselben erzeugt werden.

J. Kuhse in Hamburg-Eimsbüttel. Vorrichtung zur Erzeugung von Magnesiumlicht. (D. P. 56505 vom 3. April 1890, Kl. 57.) Das Einführungsrohr reicht bis nahe an den Boden des Behälters für das Magnesiumpulver. Die das Einführen des Pulvers in die Flamme bewirkende Druckluft wird durch ein Rohr über das Pulver geführt, so dass je nach der Menge der eingeführten Druckluft eine verschiedene Dauer des Magnesiumlichtes erzielt werden kann. Zur Abmessung der einzuführenden Luftmenge ist in einem luftdicht abgeschlossenen Gehäuse ein Gummiball gelagert, dessen Ausdehnung durch Verschieben einer Platte begrenzt werden kann. Je nach der Ausdehnung des Balles mittelst Druckluft werden verschiedene Mengen Luft aus dem Gehäuse in den Magnesiumbehälter übergeführt.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr 45/46.



P. Griess

ZUR ERINNERUNG

AN

PETER GRIESS.

Wohl hat Derjenige, welchem ein gütiges Geschick der Tage volles Maass zu Theil werden liess, alle Ursache, für solch' kostbare Gabe dankbar zu sein; allein er hat auch gefunden, dass der Spätabend des Lebens wieder Schmerzen mit sich bringt, welche dem früh' Scheidenden erspart blieben. Der dem Abschiede Nahende denkt hierbei an die schweren Stunden, in welchen er sich zögernd die Abnahme seiner Kräfte eingestand, mehr aber noch an das unbeschreiblich wehmüthige Gefühl der Vereinsamung, welches ihn jedesmal beschlich, wenn er einen jüngeren Freund oder Fachgenossen vor der Zeit, oft inmitten einer segensreichen, ja bahnbrechenden Thätigkeit, dem Kreise der Lebenden entrückt sah.

Solche schmerzliche Bewegung hat den Verfasser zumal auch ergriffen, als er Kunde von dem Tode des ausgezeichneten Forschers erhielt, dessen Andenken diese Skizze gewidmet ist. Er hatte mit dem zu früh' Vollendeten — allerdings in schon weit zurückliegender Zeit — in naher Beziehung gestanden, und seine Erinnerungen an die gemeinsamen Erlebnisse und zumal an die gemeinsame Arbeit jener Tage sind durch die vielen Jahre, welche seit jener Zeit verflossen sind, nicht abgeschwächt. Wenn er diese Erinnerungen, obschon sie ihn in eine glückliche, weil schaffensfreudige Periode zurückversetzen, gleichwohl erst heute in diesem Gedenkblatte zusammenfasst, so liegt der Grund in dem Umstande, dass sein Verkehr mit Peter Griess auf eine verhältnissmässig nur kurze Zeit beschränkt geblieben war, und dass ihm weder über die diesem Verkehr vorangegangenen noch über die demselben folgenden Jahre des Forschers Nachrichten zu Gebote standen. Ausserdem

aber musste solches Gedenkblatt eine eingehende Schilderung des tiefgreifenden Einflusses bringen, welchen die Griess'schen Arbeiten auf den Fortschritt der Wissenschaft und auf die Entfaltung der Industrie geübt haben, eine Aufgabe, welche mehr als die Kraft des Einzelnen zu beanspruchen schien.

Heute liegen die Bedingungen für die Skizzirung eines Lebensbildes günstiger. Dem Verfasser sind mehrfache, wenn auch keineswegs erschöpfende — wie er wohl gewünscht hätte — doch sehr dankenswerthe Mittheilungen über die Jugend des Mannes, insbesondere durch Hrn. Professor Rudolf Schmitt und Hrn. Dr. Gustav Guckelberger, sowie auch über die späteren Erlebnisse desselben, zumal durch Hrn. Dr. Cornelius O' Sullivan, zugegangen. Er braucht sich also nicht mehr darauf zu beschränken, ausschliesslich Selbsterlebtes zu erzählen, und die Gefahr, dass sich auch ein gutes Stück Autobiographie in das Bild des Freundes hineindränge, ist, wenn auch nicht beseitigt, doch verringert. Gleichwohl wird er, wie dies in der Natur der Sache liegt, den Erinnerungen aus den Jahren, während deren er mit Griess in persönlichem Verkehr gestanden hat, mit Vorliebe nachgehen. Die erfolgreiche Gestaltung eines würdigen Lebensbildes war aber heute überdies noch durch die Hingebung zweier Freunde des Dahingeschiedenen gewährleistet, welche ihre Bereitwilligkeit kundgegeben hatten, sich der Lösung des schwierigeren Theiles der Aufgabe zu widmen: Hr. Professor Emil Fischer und Hr. Hofrath Dr. Heinrich Caro haben es unternommen, der Eine, die vielverzweigte wissenschaftliche Thätigkeit des ausgezeichneten Forschers, der Andere, die reichen Ernten zu schildern, welche diese Thätigkeit auf ausgedehnten Gebieten der chemischen Industrie gezeitigt hat.

I.

Wer von Cassel aus seine Schritte nach Südosten lenkt, dem kommt schon bald der höchste der zahlreichen Basaltberge, welche den landschaftlichen Charakter der Gegend bestimmen, der Meissner zu Gesicht. Am Fusse dieses Berges, in einem mässig breiten, zwischen bewaldeten Hügeln sich hinziehenden Thale, welches ein kleiner Bach durchströmt, liegt das Dörflein Kirchhosbach — eine Filiale des etwas grösseren Bischhausen — kaum mehr als einige Hundert Einwohner zählend. Bis zum Ende der 70er Jahre war das Dörfchen von dem Verkehr mit der Welt wie abgeschnitten. Heute ist es durch zwei vor einiger Zeit vollendete Eisenbahnen leicht zugänglich geworden. Die in geringer Entfernung gelegene kleine Stadt Waldkappel ist der Mittelpunkt der Linie Leinefelde-Treysa, welche zur Kürzung der

grossen Militärstrasse von Nordost nach Südwest vor etwa zehn Jahren erbaut wurde. Seitdem ist überdies auch noch eine directe Eisenbahnverbindung zwischen Cassel und Waldkappel entstanden.

In dem Dörfchen Kirchhosbach hat Johann Peter Griess am 6. September 1829 das Licht der Welt erblickt. Sein Vater hiess Johann Heinrich Griess, seine Mutter Catharine Elisabeth Gliem. Der Vater besass ein hübsches Gütchen, welches er selber bewirthschaftete; er war überdiess der Schmied des Dorfes und gewann als solcher einen gewissen Nebenverdienst, von einer weiteren Einnahme, welche ein kleiner Holzhandel dem betriebsamen Manne brachte, nicht zu reden. Er scheint in der That ein nicht unbemittelter Mann gewesen zu sein. Hierfür spricht auch das stattliche Wohnhaus in der Hauptstrasse des Dorfes, dem von Bischhausen aus in Kirchhosbach Eintretenden zur Linken. Dieses Haus, in welchem Peter Griess geboren wurde, war von dem Vater selber erbaut worden, welcher das für diesen Zweck erforderliche Holz auf einer kleinen Waldparcelle, die ihm gehörte, geschlagen hatte. Das Haus ragt etwas über die anderen Häuser des Dorfes hervor, obwohl auch diese den Holzreichthum der Gegend bekunden. Die Schmiede, welche durch einen breiten Thorweg von dem Wohnhause getrennt war, ist leider bis auf einiges Mauerwerk verschwunden, nur die Lindenbäume, welche sie beschatteten, sind noch vorhanden. Es muss eine bescheidene Werkstatt gewesen sein.

Peter hatte eine grössere Anzahl von Geschwistern gehabt, die aber alle bereits in frühester Kindheit weggestorben waren, so dass sich die ganze Liebe des Vaters auf den einzigen Ueberlebenden concentrirte. Der Knabe hatte bereits in der Dorfschule eine unzweifelhafte Begabung an den Tag gelegt, so dass der Vater veranlasst worden war, seinem Sohne von dem Geistlichen des Dorfes einige Privatstunden geben zu lassen. Der Gedanke, ihm durch eine sorgfältige Erziehung den Weg zu einer höheren gesellschaftlichen Stellung anzubahnen, scheint ihm aber ferngelegen zu haben. Er hatte zunächst offenbar kein anderes Ziel vor Augen, als den Sohn für die möglichst vortheilhafte Bewirthschaftung des Gütchens, welches ihm dereinst als Erbe zufallen würde, gründlich vorzubereiten. Deshalb musste der Junge auch bei der Bestellung des Feldes fleissig mit Hand anlegen. Dies scheint er denn auch pflichtschuldigst gethan zu haben, so lange die väterliche Aufsicht dauerte. Es wird aber berichtet, dass der Vater, wenn er bisweilen in der Schmiede festgehalten wurde, von den Leistungen des allein in's Feld geschickten Peter nur wenig erbaut war. Zu seinem Leidwesen waren gewöhnlich nur einige Furchen gepflügt; das Gespann stand müssig am Rande des Ackers, und auf dem Pfluge sass der junge Pflüger, ein Buch in der Hand, offenbar mit ganz anderen als landwirthschaftlichen Gedanken

beschäftigt. Trotz dieses geringen Interesses für die Aufgaben d Ackerbaues konnte sich der Vater nicht sofort entschliessen, sein Lieblingsplan, den Sohn zu einem tüchtigen Landwirth zu erziehe aufzugeben. Jedenfalls finden wir den 15- oder 16jährigen Jüngli in einer damals hochangesehenen landwirthschaftlichen Privatschu wieder, welche der Amtmann Ulrich auf der von ihm gepachtete mitten im Reinhardswalde unweit Hofgeismar schön gelegene grossen Domäne Beberbeck, wo sich das Kurfürstliche Gestüt befan errichtet hatte. Bezeichnend für die damaligen Lebensverhältnis von Griess ist ein Brief, welchen einer seiner dortigen Schu kameraden, Hr. E. E. Bierschenk, jüngst an Hrn. Profess Schmitt in Dresden gerichtet hat. »Ich erinnere mich noch gan genau«, schreibt Hr. Bierschenk, »wie Griess, von einer alte Magd begleitet, welche in einer »Kötze« seine Kleider trug, in Bebei beck eintraf; den circa 18 Stunden langen Weg hatten Beide zu Fus zurückgelegt. Griess kam als richtiger Bauernjunge dort ar Bäuerische Kleidung und bäuerische Manieren. Er war mein Tisch nachbar, und ich habe mich sofort für ihn interessirt, da seine Heimat nur etwa $1^1/_2$ Stunden von meinem früheren Wohnort Wichmanns hausen entfernt war. Griess hatte anfangs von seinen Mitschüler viel zu leiden. Das fortwährende Aufziehen wegen seines linkische Benehmens brachte ihn fast zur Verzweiflung, bis sich nach und nacl eine andere Meinung von ihm geltend machte, und man gewahr wurde was in ihm steckte. Es vergingen keine vier Wochen, ehe ihn sein Lehrer bereits erkannt und gewürdigt hatten. Durch seinen Fleis und seine Aufmerksamkeit war er schon bald einer der hervorragend sten Schüler der Anstalt geworden. Sein früherer Lehrer in Kirchhosbach muss jedenfalls ein ausgezeichneter Botaniker gewesen sein denn in diesem Fache war er schon bei seinem Eintritt in Beberbeck Allen, selbst Denen, welche die polytechnische Schule in Cassel besucht hatten, überlegen. Den Entschluss, sich der Chemie zu widmen, hat er indessen in Beberbeck sicher nicht gefasst, denn diese Wissenschaft ist dort kaum gelehrt worden.«

Dem mag so sein; jedenfalls scheint der Aufenthalt in dem Institute des Amtmanns Ulrich keine den Wünschen von Vater Griess entsprechende Wirkung auf den Sohn geübt zu haben. Dies erhellt aus dem Umstande, dass derselbe das Institut schon bald verliess, um zum Besuche der polytechnischen Schule nach Cassel überzusiedeln. Man wird nicht fehlgehen, wenn man diesen Entschluss dem Verkehr mit den Schülern des Institutes zuschreibt, welche, nachdem sie die dortige Schule bereits besucht hatten, nach Beberbeck gekommen waren, um sich speciell landwirthschaftlichen Studien hinzugeben, für welche sie bisher keine Gelegenheit gehabt hatten. Jedenfalls würde Keiner, um seine Ausbildung als Landwirth zu ver-

vollständigen, von Beberbeck nach Cassel gegangen sein. Es waren also anderweitige Motive, welche Griess veranlassten, sich dorthin zu wenden.

Die polytechnische, oder, wie ihr officieller Titel lautete, die Höhere Gewerbeschule in Cassel stand damals in grossem Ansehen. Man kann sie als die Vorläuferin der grossen technischen Hochschulen betrachten, welche später in Berlin, Aachen, München, Dresden und Karlsruhe entstanden. Diese Anstalt war im Jahre 1831 unter Wöhler's Auspicien begründet worden, welcher auch sofort die chemische Professur übernommen und die Schule im Verein mit Heinrich Buff — später Professor der Physik in Giessen — und Amandus Philippi — noch heute Professor der Naturgeschichte an der chilenischen Universität San-Jago — in glücklichster Weise entfaltet hatte. Als Wöhler im Jahre 1836 nach Göttingen übergesiedelt war, hatte man an seiner Stelle Bunsen berufen, welcher aber schon nach zwei Jahren den Lehrstuhl in Marburg übernahm, um durch Winkelblech ersetzt zu werden. Es war Winkelblech, bei welchem der junge Polytechniker in Cassel seinen ersten Unterricht in der Chemie erhalten hat.

Dass sich Peter Griess schon auf der polytechnischen Schule in Cassel durch seine chemischen Leistungen ausgezeichnet habe, ist uns nicht bekannt geworden. Im Hinblick auf seine ersten Universitätsjahre ist es uns aber mehr als zweifelhaft. Nicht immer betraten glücklich veranlagte Naturen sofort den Weg, welcher sie in späteren Jahren zu hervorragenden Erfolgen geführt hat. Auch bei Griess scheint dies nicht der Fall gewesen zu sein. Man hätte denken können, dass sich die Lust an der Forschung, die er später in so lebhafter Weise bekundete, schon frühzeitig unter den Eindrücken, welche er in der Schmiede seines Vaters empfing, entwickelt habe. Wenn das Eisen, auf dem von dem Blasebalg zur Weissgluth angefachten Herde erweicht, auf dem Amboss bei jedem Hammerschlage Funken sprüht, welche in der Form von schwarzen Schuppen zu Boden fallen, wenn der noch rothglühend um das Rad geschlungene Reifen beim Erkalten mit unwiderstehlicher Gewalt den Radkranz in die Speichen presst, wenn bei'm Abschrecken des glühenden Eisens in dem Kühlbecken ein Dampfstrahl in die Luft aufwirbelt, während das Eisen seine Eigenschaften verändert, und ein rother Schlamm sich in dem Wasser absetzt, so sind diese, sowie andere Erscheinungen, welche in einer Schmiede auftreten, zweifellos geeignet, die Aufmerksamkeit eines begabten Menschenkindes in Anspruch zu nehmen und den Sinn für die Beobachtung zu wecken. Gewiss hat sich auch der in der Werkstatt seines Vaters spielende Knabe an diesen seltsamen Umbildungen ergötzt, vielleicht selbst, den Hammer in der kleinen Hand, an denselben mitgeholfen; allein es sind keine Anzeichen

vorhanden, welche annehmen liessen, dass die späteren Erfolge de chemischen Forschers aus den Eindrücken hervorgewachsen seien welchen die an dem Amboss seines Vaters wahrgenommenen Wandlungen der Materie in ihm zurückgelassen hätten. Im Gegentheil, di Richtung, welche seine Studien während der ersten Universitätsjahr nahmen, scheint anzudeuten, dass ihm Physik und Chemie damal ziemlich ferngelegen haben.

Diese Universitätsstudien hat Griess im Herbst 1850 begonnen. Er war damals 21 Jahre alt. Der Verfasser dieser Skizze hat leider nicht genau in Erfahrung bringen können, wann er die polytechnische Schule verlassen hat; jedenfalls hat sich zwischen den Abgang von dieser Schule und den Anfang seiner akademischen Studien noch eine militärische Episode eingeschoben, über welche aber nähere Angaben nicht vorliegen. Sicher ist, dass Griess sich während seines Besuches der Casseler Schule emsig für die Prüfung vorbereitet hat, welche er ablegen musste, um zu dem nur kurz zuvor in Kurhessen eingeführten einjährigen Dienste zugelassen zu werden. Wir wissen ferner, dass er diese Prüfung glücklich bestanden hat; ebenso dass er auch wirklich, und zwar als Husar eingetreten ist. Es wird uns sogar erzählt, dass er sich sein Pferd von Kirchhosbach mitgebracht habe. Wo aber, ob in Cassel oder Hofgeismar — dort garnisonirten die beiden hessischen Husarenregimenter — und wie lange er gedient hat, muss dahingestellt bleiben. Peter Griess scheint nur wenige Monate Soldat gewesen zu sein. Der Kriegsdienst war offenbar nicht seine Mission. Schon nach kurzer Frist war sein militärischer Ehrgeiz vollständig befriedigt, und er war glücklich, dass die damalige Uebergangsperiode in Kurhessen dem Vater, der gerade ein gutes Holzgeschäft gemacht hatte, noch gestattete, den Sohn für 600 Thlr. vom Militärdienste loszukaufen.

Jedenfalls finden wir den Freigewordenen während des Wintersemesters 1850/51 und während des Sommersemesters 1851 auf der Universität Jena wieder. Aus welchem Grunde er der Landesuniversität Marburg gegenüber, welche damals weit mehr noch als heutzutage in erster Linie hätte in Betracht kommen sollen, Jena den Vorzug gab, darüber sind wir nicht unterrichtet. Möglich, dass die mit der Universität verbundene landwirthschaftliche Lehranstalt, bei dem Vater wenigstens, der immer noch an seinem Plane festhielt, für die Wahl von Jena den Ausschlag gegeben hat. In Jena scheint Griess vollständig im Studentenleben aufgegangen zu sein, wie bei einem eben der militärischen Zucht Entronnenen nicht gerade auffällig ist. Wir wissen indessen, dass er mit lebhafter Theilnahme den botanischen Vorträgen von Matthias Jakob Schleiden — es war schon nach der Controverse desselben mit Liebig — gefolgt ist. Diese Vorliebe für botanische Studien kann uns nach dem, was wir über seine

eistungen auf diesem Gebiet schon in Beberbeck erfahren haben, icht Wunder nehmen. Ob Griess die Vorlesungen von Wackenoder, der damals Professor der Chemie in Jena war, gehört hat, leibt zweifelhaft.

Von Jena ging Griess im Herbst 1851 nach Marburg; allein uch hier scheint er sich wenig um Naturwissenschaften gekümmert zu haben. Die botanischen Vorlesuugen Wiegand's und die physikalischen Gerling's, der übrigens auch mehr als Geodät bekannt st, konnten ihn nicht fesseln. Fleissiger besuchte er die Vorträge des jungen Physikers Hermann Knoblauch, der 1849 von Berlin nach Marburg gekommen war. Besonders imponirten ihm Knoblauch's Vorlesungsversuche, bei denen eine prachtvolle Instrumenten-Sammlung, die ihm eigen gehörte, treffliche Dienste leistete. Mit Vorliebe aber hörte Griess philosophische Collegien. Die Lehrer, zu denen er sich ganz besonders hingezogen fühlte, waren Eduard Zeller und Theodor Waitz. Der erstere war kurz vorher (1849) von Bern, wo er der theologischen Facultät angehört hatte, gleichfalls als Professor der Theologie nach Marburg berufen worden. Aber schon warf das in Aussicht stehende schmachvolle Reactionsministerium Hassenpflug seinen düsteren Schatten über die edlen hessischen Lande, und Vilmar, der unter diesem Ministerium eine so traurige Rolle spielen sollte, hatte es durchzusetzen gewusst, dass dem freisinnigen Eduard Zeller, dem hervorragenden Vertreter der Tübinger Schule, dem Freunde von Ferdinand Christian Baur und von David Friedrich Strauss, obwohl der Kurfürst die Berufung ausdrücklich genehmigt hatte, der Eintritt in die theologische Facultät versagt wurde. Den durch die Intriguen des hochorthodoxen Lutherthums von der theologischen Facultät Ausgeschlossenen hatte die philosophische Facultät mit offenen Armen aufgenommen, und seit jener Zeit ist Zeller, den wir noch heute uns freuen, in voller Frische des Körpers und des Geistes als leuchtende Zierde der Berliner Universität thätig zu sehen, Mitglied der philosophischen Facultät geblieben.

Unser junger Freund besuchte mit lebendiger Theilnahme Zeller's berühmte Vorlesung über Geschichte der Philosophie. Gleichzeitig war er ein eifriger Zuhörer des kurz zuvor zum Extraordinarius ernannten jungen Theodor Waitz, eines der ausgezeichnetsten Anhänger der Herbart'schen Schule, der durch seine vielseitige Bildung, durch die Selbständigkeit seines Denkens und durch seine gewinnende Persönlichkeit zum Lehrer in seltenem Maasse geeignet und als solcher beliebt war. Waitz las Logik und Psychologie — sein Lehrbuch der Psychologie als Naturwissenschaft war kurz zuvor erschienen — sowie Pädagogik, und fast hatte es den Anschein, als ob sich der junge Mann ganz den Geisteswissenschaften widmen wollte, was seinen Commilitonen auffallen musste, da er in dieser Richtung eigentlich

nur wenig vorgebildet war, zumal er auch kein Abiturienten-Examen hinter sich hatte. Möglich aber auch, dass es gerade das Gefühl des Mangels einer gründlichen Vorbildung gewesen ist, welches Griess bestimmt hat, mit Vorliebe philosophische Vorlesungen zu hören.

Wenn wir nun auch annehmen wollen, dass er diese Vorlesungen regelmässig besucht und fleissig nachstudirt hat, so ist dem Herrn Studiosus doch auch noch zu anderweitigen Beschäftigungen Zeit geblieben, und diese scheint er redlich dem Vollgenuss der akademischen Freiheit gewidmet zu haben. Nach den Schilderungen seiner ihn überlebenden Commilitonen hing ihm, als er in Marburg ankam, allerdings noch eine gewisse Unbeholfenheit im Verkehr mit den Studirenden an, welche sich aber aus den Verhältnissen, unter denen er seine Jugend verlebt hatte, naturgemäss erklärt. Diese Unsicherheit im Benehmen hatte er aber schon nach kurzer Frist vollkommen abgestreift. Unser junger Freund erscheint im Kreise der Genossen als ein frischer flotter Kamerad, der sich in fröhlicher Gesellschaft wohl fühlt und gern bereit ist, zur allgemeinen Heiterkeit durch Wort und Lied nach Kräften beizutragen. Dem Verfasser liegen höchst erwünschte Nachrichten über jene Zeit, zumal von Hrn. Physikus Dr. Andreä in Cassel vor, aus denen unzweifelhaft die aufrichtige Zuneigung und allgemeine Achtung erhellt, welche sich Griess bei seinen Freunden erworben hatte. Je länger er indessen mit diesen Freunden verkehrte, desto mehr entwickelte sich in ihm das »Kneipgenie«, obschon ihm alle Genossen das einmüthige Zeugniss geben, dass er sich niemals verleiten liess, *in Baccho* des Guten zuviel zu thun. Gleichwohl konnte es nicht fehlen, dass, wenn Griess in später Nacht oder vielleicht richtiger gesagt in matinaler Stunde mit seinen Freunden aus der Kneipe heimkehrte, die Herren in ihrer ungeheuren Heiterkeit gelegentlich mit den Hütern der Ruhe und Ordnung in der guten Stadt Marburg in Conflict geriethen. Bei solchen Zusammenstössen muss immer der Eine oder der Andere als Sündenbock herhalten, und diese Rolle scheint unserem Freunde mehr als ihm lieb war zu Theil geworden zu sein. Unter den Bewohnern des Carcers der hessischen Philippina ist der Name Peter Griess mehr als einmal verzeichnet. Nach Berichten, deren Authenticität nicht bezweifelt werden kann, nahmen die Dinge in der That nachgerade eine unliebsame Wendung, und wir dürfen es nicht verschweigen, dass schliesslich — es war am 1. December 1853 — wegen Burgfriedensbruchs die Relegation auf ein Jahr über ihn verhängt wurde.

Griess war nunmehr genöthigt den Versuch zu machen, seine Studien auf einer anderen Universität fortzusetzen. Er scheint sich für München entschieden zu haben, nach welcher Universität Liebig vor Jahresfrist von Giessen übergesiedelt war. Dort ist er auch — so wird mir wenigstens von verschiedener Seite gemeldet — eine Zeit

ang gewesen und hat sowohl bei Liebig als auch bei Carriere
inige Vorlesungen gehört; immatriculirt aber war er dort nicht.
Vielleicht sind ihm, bei dem Versuche die Immatriculation zu erlangen, Schwierigkeiten in den Weg gelegt worden; möglich auch, dass ihm die Cholera, welche 1854 in München wüthete, das Dortbleiben verleidet hat. Er kehrte bald nach Hessen zurück, wo er sich theilweise bei seinem Vater, theilweise auch in Marburg aufgehalten hat, wozu ihm durch einen Ministerialbeschluss vom 25. October 1854, allerdings erst, nachdem der Aermste noch nachträglich eine Carcerstrafe verbüsst hatte, die Erlaubniss ertheilt worden war.

Nach Jahresfrist — es war im Frühling des Jahres 1855 — finden wir Griess von Neuem in Marburg immatriculirt. Unser Freund stand nunmehr auf der Schwelle des 10. Semesters, und man hätte denken können, dass die Zeit für ernste Arbeit gekommen sei. Er hatte indessen den Becher der akademischen Freuden noch nicht bis zur Neige geleert. In Marburg war er wieder mit vielen seiner alten Commilitonen zusammengetroffen und hatte sich nochmals mehr als erwünscht in den Strudel des Studentenlebens hineinziehen lassen.

Schon seit 1846 existirte unter den Studirenden der Philippina eine sogenannte Fortschritts-Verbindung, deren Spitze gegen die unliebsamen Auswüchse des Corpslebens gerichtet war. Die Mitglieder derselben erkannten den S. C. nicht an. Sie schlugen, perhorrescirten aber die Bestimmungsmensuren. Diese Verbindung hiess ursprünglich Franconia; da sie aber später, als unerträglich despotischer Druck auf Hessen lastete, vorwaltend die freiheitdürstende Jugend in ihrem Schoosse vereinte, so konnte es nicht fehlen, dass sie mehrfach auch mit den Universitätsbehörden in Conflict kam, und sie wechselte daher, um die Continuität zu maskiren, mehrmals Namen und Farben. Aus den Franken wurden Katten, aus den Katten schliesslich Sachsen. Der Verbindung, obwohl der Fröhlichkeit bis zur Ausgelassenheit huldigend, hatte sich stets eine Anzahl ernst angelegter Naturen zugesellt, und es wundert uns deshalb nicht, dass aus derselben viele Männer hervorgegangen sind, die später im Leben hervorragende Stellungen eingenommen haben. Der Verfasser will nur Einige nennen, mit denen es ihm vergönnt gewesen ist, in Verkehr zu treten, so Karl von Noorden, den allzufrüh vollendeten Historiker in Leipzig, von Weyrauch, heute Unterstaatssecretär in unserem Cultus-Ministerium, Rudolf Schmitt, Professor der Chemie in Dresden, Julius Rodenberg, einen der beliebtesten Novellisten unserer Zeit, endlich — *last not least* — den chemischen Forscher, dessen Andenken diese Blätter gewidmet sind. Wie eng sich die Glieder dieser Verbindung mit einander verbrüdert hatten, erhellt schon aus der Thatsache, dass, obwohl dieselbe schon seit Ende der

fünfziger Jahre — die Zeiten hatten sich geändert — nicht m besteht, Ueberlebende sich auch heute noch alljährlich einn an irgend einem Orte vereinigen, um die Traditionen der V gangenheit wieder aufzufrischen. Unter diesen Umständen war wir auch nicht erstaunt, in der Literatur der Schilderung ein studentischen Vereins zu begegnen, in welchem wir, obwohl eini Namen absichtlich geändert sind, sofort die mehrfach umgetau Marburger Verbindung unzweifelhaft wiedererkannten. Sie findet si in Julius Rodenberg's Roman: »Die Strassensängerin von London Dieser Roman, welcher Anfangs der sechziger Jahre erschien, ist vielleic weniger gelesen worden, als er es verdient; ich kenne kein deutsch Buch, welches den Leser in ähnlicher Weise in die Atmosphäre d Weltstadt versetzt, und aus welchem ihm die Poesie der menschliche Thätigkeit in ihrem weitesten Umfange und in ihren mannichfaltige Verzweigungen, wie sie sich durch das Londoner Leben hindurchzieh in gleicher Anschaulichkeit entgegenträte.

Der Roman spielt aber nicht nur an dem wimpelwehenden Gestad der Themse, sondern auch an den lieblichen Ufern des Lahnstroms und es ist begreiflich der letztere, an welchem der Studentenverei auftritt, um den es sich hier handelt. Es sei mir gestattet, eine Stell aus der Rodenberg'schen Schilderung hier einzuflechten:

»Um diese Zeit gab es in Marburg eine auserlesen flotte und lustige Gesellschaft von etwa dreissig oder vierzig jungen Herren, welche sich die »Rhenanen« nannten, rothe Mützen mit Silber trugen, Schöngeister waren und das Gesetz der absoluten Freiheit proclamirt hatten. Sie lebten dieserhalb mit den übrigen Studiosis, von denen etliche behaupteten, sie seien gottlose Gesellen, und einige, sie seien Renommisten ohne Courage, auf höchlich gespanntem Fusse. Aber sie hatten viel Geld und noch mehr Credit; und da sie durchweg hübsche, frische Bursche waren, so machten sie das grösste Glück bei den Töchtern aller Metzger, Bäcker und Bierwirthe von Marburg. Diese Gesellschaft von ehrgeizigen jungen Leuten war, in ihrem Streben nach Ruhm und Auszeichnung, jede Nacht beschäftigt, die Kellner im »Ritter« aus ihrem Schlaf zu stören, Aerzte und Hebeammen aufzuwecken und letztere zu Frauen zu schicken, welche sich in gesundem Schlaf und vollständigem Wohlsein befanden, Glockenzüge abzureissen, Nachtwächter zu prügeln, Pedelle zu ärgern, Fenster zu zerbrechen, Wagen in die Lahn zu rollen und andere unsterbliche Thaten zu verrichten, welche ihren Namen bald geehrt und gefürchtet machten in der Stadt und den umliegenden Dörfern. Man konnte zuweilen kein Ladenschild mehr an seinem Orte finden, wenn diese Schöngeister in rothen Mützen mit Silber ihre Mitternachtsexpedition gemacht hatten. Einigemale fanden auch die Bürger dieser guten Stadt neben den Glasscheiben ganze Händevoll kleiner Münzen auf dem Fussboden ihrer

Parterrestuben umhergestreut, woraus diese weisen Männer dann den Schluss zogen, dass die grossmüthigen Herren mit Roth und Silber nicht blos die Fenster zerschlagen, sondern auch sogleich das Geld zurückgelassen hätten, um sie wieder einsetzen lassen zu können. Was denn nicht minder dazu diente, ihren Ruf zu erhöhen. Der bevorzugte Versammlungsort dieser Freidenker und Schöngeister war ein weitläufiges Wirthschaftsgehöft vor dem Barfüsserthore, der »Jägerpfuhl« genannt . . . .

Wie das besagte Gehöft zu dem wenig poetischen Namen des »Jägerpfuhls« gekommen, ist uns unbekannt geblieben. Von Jägern war niemals darin etwas zu sehen.

Ausser unseren Freunden, den Schöngeistern mit rothen Mützen, pflegten nur Fuhrleute im »Jägerpfuhl« zu verkehren. Einmal hatte auch eine Gesellschaft von Kunstreitern ihr Quartier darin aufgeschlagen; aber da es sich mehrfach ereignet hatte, dass die Herren Rhenanen auf den Pferden derselben ausgeritten waren und ihre Damen mitgenommen hatten zu der Zeit, wo das Publikum im Reithaus eine Vorstellung erwartete, so hatte der Director der Gesellschaft das Quartier mit einem andern vertauscht, nachdem er dem Chorführer der Rhenanen mit einem grossen Eide versichert hatte, er werde sich an Jedem von ihnen fürchterlich rächen, welcher sich wieder in seinem Pferdestalle sehen liesse.«

Setzen wir statt der Namen »Rhenania« »Franconia« und statt »Jägerpfuhl« »Schützenpfuhl« — dies der wirkliche Name der an der Lahn gelegenen Schenke, in welcher die Franken kneipten — und wir haben ein Bild des lustigen Völkchens, in dessen Mitte wir uns Freund Griess in jener Periode zu denken haben, wobei einem Jedem begreiflich unverwehrt bleibt, die Farben, welche Rodenberg etwas kräftig aufgetragen hat, nach Geschmack und Bedürfniss um einige Töne herabzustimmen.

Ob und inwieweit sich Peter Griess an besagten Heldenthaten und zumal an dem Fenstereinwerfen betheiligt hat, muss dahingestellt bleiben. Soviel aber darf mit Sicherheit angenommen werden, dass er zu den Geldspenden, wenn sie überhaupt stattgefunden haben, einen erheblichen Beitrag nicht geliefert hat. Um solche Grossmuth zu üben, fehlte es am Besten. Die Opferwilligkeit des zärtlichen Vaters für den in Marburg studirenden Sohn kannte allerdings keine Grenzen; allein die Mittel des Mannes waren denn doch beschränkt, und mit Dem, was er dem Sohne zu geben vermochte, konnte derselbe keine grossen Sprünge machen. Die Folgen solcher Verhältnisse kennt man. Unser junger Freund sieht sich genöthigt, auf Credit zu leben, und ist in die peinliche Lage versetzt, sich Vorschüsse von seinen Commilitonen, bei denen er, wie bereits bemerkt, in hohem Ansehen steht und sehr beliebt ist, gefallen zu lassen. Ja, mehr noch: er geräth allmählich in solche Be-

drängniss, dass er sich entschliessen muss, selbst die Garderobe seine Freunde in Anspruch zu nehmen. Dass diese Gütergemeinschaft de äusseren Erscheinung unseres Freundes besonders vortheilhaft gewese sei, lässt sich kaum erwarten. Es werden mancherlei hübsche Anekdote aus dieser Zeit von Griess erzählt. Allein bei solchen Erzählunge weiss man niemals, ob ihnen ein realer Thatbestand zu Grund liegt und wieweit derselbe Ausschmückungen erfahren hat. Ich wil mich deshalb auch nicht im Bereiche der Anekdoten verlieren glaube aber doch eine anführen zu sollen, welche für den Man charakteristisch erscheint. Gelegentlich eines beabsichtigten Besuche wird Griess von einem Kameraden darauf aufmerksam gemacht, das sich seine Wäsche nicht in untadeligem Zustande befinde. »Liebe Freund,« antwortete Griess, »reine Wäsche lässt sich durch stramme Haltung ersetzen.« Man erkennt, der Druck des Lebens hat den Humo unseres Helden nicht sonderlich herabgestimmt. Aber dieser Druck hat gleichwohl nachgerade eine bedenkliche Höhe erreicht. Schliesslich kommt es so weit, dass er keine feste Wohnung mehr hat und entweder bei Freunden oder in der Verbindungskneipe im »Schützenpfuhl« Unterkommen findet. Trotz dieser in der That höchst unerfreulichen Verhältnisse kann Griess immer noch nicht zu einem bestimmten Lebensplan gelangen; noch immer werden keine Anstalten gemacht, die Studienzeit zu einem gedeihlichen Abschlusse zu bringen.

Diese Unschlüssigkeit darf uns wohl befremden, wenn wir bedenken, dass es zuletzt doch der saure Erwerb des Vaters am Pflug und Amboss ist, welcher »verstudirt« wird, und wir freuen uns fast über eine kleine Enttäuschung, welche dem flotten Bruder Studio eines Tages zu Theil wird, als sich die wohlgespickte »Geldkatze«, welche der Vater bei einem Besuche des Sohnes um den Leib trägt, bei'm Oeffnen statt mit Thalern, wie derselbe gehofft hatte, mit den bei'm Beschlagen der Pferde eingenommenen grossen Kupferpfennigen gefüllt erweist.

Fast schmerzlich aber berührt es uns, wenn wir von einem Augenzeugen erfahren, wie Vater Griess im blauen Kittel zum zweiten Male in Marburg erscheint, um dem lieben Sohne »zur Fortsetzung seiner Studien« eine Summe Geldes einzuhändigen, welche er durch den Verkauf seines letzten Ackers flüssig gemacht hat. Unser Schmerz wird indessen doch einigermaassen durch die wohl nicht unberechtigte Annahme gemildert, dass es mit dem »letzten Acker« nicht so ganz ernst gemeint gewesen sei.

Jedenfalls reicht die Summe, welche der Vater mitbringt, eben auch nur aus, die drückendsten Schulden zu tilgen. Die wahren Freunde dringen daher auf einen entscheidenden Schritt, der diesen bis in's Unleidliche sich steigernden Verlegenheiten ein Ziel setzen soll. Griess selbst sieht die Nothwendigkeit eines solchen

Schrittes ein und beginnt endlich — er steht bereits im zwölften Semester — seine Studien mehr auf chemischem Gebiete zu concentriren. Er besucht mit grösserer Regelmässigkeit die Vorlesungen über Chemie und Physik, arbeitet auch ab und zu im Laboratorium; allein das heilige Feuer ist auch jetzt noch nicht erwacht, und im Hinblick auf die kurze Zeit und die immer noch etwas getheilte Liebe, welche er den neuen Studien entgegenbringt, sind auch begreiflich besondere Erfolge nicht sofort zu verzeichnen. Charakteristisch für die Lage der Dinge ist es, dass, als sich gegen Ende des Sommersemesters 1856 eine Stellung in einer chemischen Fabrik bietet, um welche sich Griess auf den Rath seiner Freunde bewirbt, Professor Kolbe ihn kaum für fähig hält, den dort gestellten Ansprüchen zu genügen, und sich nur schwer bequemt, die erforderliche Empfehlung zu ertheilen.

Das Zeugniss ist aber schliesslich doch hinreichend gewesen, um unserem jungen Freund den Weg in die Industrie zu bahnen. Griess siedelte im Herbst 1856 von Marburg in die Oehler'sche Fabrik nach Offenbach am Main über. Man darf sich aber unter diesem Namen nicht etwa die grossartigen Werkstätten denken, welche heute unter dem Namen: Anilin- und Anilinfarbenfabrik von K. Oehler in schwunghaftem Betriebe sind. Die Oehler'sche Fabrik war eine der ältesten von den wenigen damals in Deutschland existirenden, welche sich mit der Verarbeitung des Steinkohlentheers beschäftigten. Sie war von Dr. Ernst Sell, einem Oheim unseres Collegen, des Chemikers im Kaiserlichen Gesundheitsamte, Professor Eugen Sell, gegen Ende der dreissiger Jahre gegründet worden. Dr. Sell hatte in Gemeinschaft mit dem Schweizer Blanchet im Liebig'schen Laboratorium eine umfassende Untersuchung ätherischer Oele ausgeführt, welche in dem Jahrgang 1833 der »Annalen« veröffentlicht ist. Sell war dann auf Liebig's Empfehlung nach Blansko in Mähren gegangen, um in den grossen Theerwerken Reichenbach's, des bekannten Entdeckers des Kreosots, einige Zeit zu arbeiten. Dort hatte er reiche Erfahrungen gesammelt, welche er nach einigen Jahren in seinem engeren Vaterlande zu verwerthen suchte. So entstand die Anlage für Theerdestillation in Offenbach. Man verarbeitete zunächst nur den Theer der Frankfurter Gaswerke. Später bezog man auch den Theer aus den Städten der entfernteren Nachbarschaft. Sell war der Erste, welcher die Runge'sche Carbolsäure blendend weiss und prachtvoll krystallisirt in grossem Maassstabe in den Handel brachte. Dieses schöne Product kam damals allgemein als Kreosot zur Verwendung. Indem ich den Namen Sell hier niederschreibe, werden dankbare Erinnerungen in meinem Gedächtnisse wach, die ich wohl zum Ausdrucke bringen darf. Dr. Sell hatte bald, nachdem die Fabrik in Gang gebracht war, eine Flasche des von ihm dargestellten Stein-

kohlentheeröls an Liebig gesendet, der mich aufforderte — ich ha damals meine ersten Verbrennungen ausgeführt — einige Versu mit dieser Substanz anzustellen. Es gelang mir ohne Schwierigk die von Runge in dem Steinkohlentheer signalisirten Basen Kya und Leukol in dem Oele nachzuweisen. Allein für eine eingehen Untersuchung der in nur kleiner Menge in demselben enthalten reichte das Material nicht aus. Als ich Dr. Sell von dem Ergebn meiner Versuche in Kenntniss setzte, lud mich derselbe sofort e nach Offenbach zu kommen, um in seinen Werkstätten eine hi reichende Menge der beiden Basen zu gewinnen. Ob ich dieser Ei ladung Folge leistete? Ein halbes Jahrhundert ist seitdem entrol allein das Bild des liebenswürdigen gastlichen Mannes, wie er de mit Arbeiten im grossen Maassstabe völlig Unbekannten jeder Ze rathend und helfend zur Seite war, steht lebendig vor meinen Auge als ob es gestern gewesen wäre. In einer Woche waren unter seine Auspicien einige Centner Steinkohlentheeröl mit roher Salzsäure au geschüttelt, und die salzsaure Lösung mit Kalk destillirt. Ich ve liess die Offenbacher Fabrik mit einem Schatze von Material reicher, a ich in meinen kühnsten Träumen erhofft hatte. Aber neben dieser kostbaren Material hatte ich, was noch ungleich mehr werth war, di treue Freundschaft des edlen Mannes gewonnen, die ich bis zu seinen leider zu früh erfolgten Tode oft genug zu erproben Gelegenhei fand. Wenn ich nun noch flüchtig mittheile, dass es mit Hülfe de grossen Menge von Theerbasen ein Leichtes war, die Natur des Ky anols und Leukols festzustellen, so wird man es begreiflich finden in wie gutem Andenken ich die Offenbacher Fabrik behalten habe und wie lebhaft es mich interessirte, als ich erfuhr, dass dieselbe Fabrik auch in dem Leben von Peter Griess eine wichtige Station gewesen ist. Die Fabrik befand sich, wie mir Hr. Karl Oehler mittheilt, zur Zeit, als Griess in dieselbe eintrat, noch in demselben Zustande, in welchem sie kurz zuvor von Dr. Sell übernommen worden war. Noch hatte man keine Ahnung von der farbenreichen Blüthe, zu welcher sich die Industrie des Steinkohlentheeröls schon nach kurzer Frist entfalten sollte.

Die Verbindung unseres Freundes mit der Oehler'schen Fabrik ist nicht von langer Dauer gewesen. Ein unliebsamer Zwischenfall brachte dieselbe zu einem vorzeitigen Abschlusse. Benzol war durch einen Arbeiter von der Schwefelsäure, welche zur Reinigung gedient hatte, bei offenem Lichte abgegossen worden. Der Benzoldampf hatte sich entzündet, und das Gebäude mit den in ihm angehäuften brennbaren Materialien war in wenigen Stunden ein Raub der Flammen geworden. An die Wiederaufnahme des Betriebes konnte erst nach dem Aufbau neuer Werkstätten gedacht werden, und der fabrikatorischen Thätigkeit des jungen Chemikers war somit für

nige Zeit ein Ziel gesetzt. Griess kehrte daher im Sommer 1857 nach larburg zurück, um von Neuem wieder in Kolbe's Laboratorium einıtreten. Aber es war in der verhältnissmässig kurzen Zeit, während elcher er in der Oehler'schen Fabrik gearbeitet hatte, eine wunderbare Vandlung mit ihm vorgegangen. Sollte die ernste unablässig auf die ösung ganz bestimmter Aufgaben gerichtete Thätigkeit, welche das Vesen des technischen Betriebes mit sich bringt, diesen Umschwung ewerkstelligt haben, oder der Austritt aus dem fidelen Studentenreise, in dem er bisher gelebt hatte? Wie dem aber auch sei, alle Beichte melden übereinstimmend, dass unser Freund Morgens der Erste nd Abends der Letzte im Laboratorium war. Seine chemischen Studien werden überdies noch durch den glücklichen Umstand gefördert, lass einer seiner intimsten Freunde, Dr. Rudolf Schmitt, welcher während der letzten Jahre unter Fehling's Auspicien Repetent am Polytechnicum in Stuttgart gewesen war, fast gleichzeitig mit Griess nach Marburg zurückkehrte, um die Stelle eines ersten Assistenten an lem dortigen Universitätslaboratorium einzunehmen, in welcher Eigenschaft er dem noch sehr fragmentarisch Unterrichteten mächtigen Vorschub leistete.

Prof. Schmitt schreibt mir, dass er sich aus seiner Studienzeit sowohl als aus seiner langen Lehrthätigkeit keines Falles erinnere, n welchem ein junger Mann mit derselben Ausdauer gleichzeitig seinen chemischen Studien obgelegen und im Laboratorium gearbeitet habe. Die zahlreichen, vielverzweigten Interessen, welche früher die Kraft zersplitterten, haben aufgehört zu existiren. Unser Freund scheint plötzlich vom Ernste des Lebens erfasst zu sein. Was von dem Gehalt in Offenbach noch übrig geblieben ist, sowie auch die Zuschüsse aus dem väterlichen Haus, welche, wenn auch nur spärlich, wieder fliessen, werden zur Tilgung der Schulden verwendet, so dass unser Freund zeitweise ein wahrhaft kümmerliches Dasein führt. Prof. Schmitt erzählt uns eine rührende Geschichte. Eines Tages wird im Laboratorium die Anissäure nitrirt, das Gefäss springt, und die rauchende Salpetersäure ergiesst sich über die Hose des Experimentators. Dieser bleibt glücklicherweise unverletzt, allein die Hose ist unrettbar verloren, ein schwerer Schlag des Schicksals, denn es ist die einzige, über welche der emsige Forscher gebietet.

Es war einige Monate nach diesem tragischen Ereigniss, nämlich im Herbst 1858, als ich mit Peter Griess bekannt ward. Die vielen Jahre, welche seitdem entschwunden sind, haben den Eindruck, welchen die erste Begegnung mit dem Manne in meinem Gedächtnisse zurückgelassen hat, nicht abgeschwächt, und da diese Begegnung nicht ohne wesentlichen Einfluss auf den Lebensgang desselben geblieben ist, so sei mir vergönnt, mich einen Augenblick in jene schon entfernt

liegende Zeit zu versetzen, zumal bei solcher Rückschau die Gestal auch anderer Jugendfreunde in der Erinnerung auftauchen.

Obwohl meine Eltern längst heimgegangen waren, und sich grössere Theil meiner Studiengenossen bereits nach allen Richtun der Windrose zerstreut hatte, so waren mir doch noch liebe Freu und Verwandte in Giessen geblieben, die ich mich glücklich schät alljährlich zu besuchen. Einmal in Giessen, kam ich so schnell ni wieder hinweg; hält uns denn zuletzt doch kein Ort in ähnlicl Weise fest wie der, an welchem wir unsere Kinderjahre verlebt haben. Aı wohnten noch manche Gefährten aus früherer Zeit in nicht allzugros Entfernung, mit denen ich alsdann ebenfalls wieder zusammentraf. Me erster Ausflug galt in der Regel Marburg, wo Hermann Kolbe Nachfolger Bunsen's, welcher — allerdings nur vorübergehend den Lehrstuhl in Breslau angenommen hatte, bereits eine hervorragen Lehrthätigkeit übte. Wir hatten uns in London kennen gelernt, wol wir Beide gleichzeitig im Jahre 1845 übergesiedelt waren, Kolt um sich an einer gemeinschaftlichen Arbeit Bunsen's und Playfaiı über die Zusammensetzung der Hochofengase zu betheiligen, ich, um d Unterricht an dem neubegründeten *College of Chemistry* zu übernehme Man hatte mir eine Dienstwohnung eingeräumt, welche ich nur zu allerkleinsten Theile gebrauchte. Was war natürlicher, als dass i meinen Landsmann, mit dem ich zuerst in einer Sitzung der *Chemic Society* zusammengetroffen war, einlud, in mein Haus zu ziehen? Kolt nahm diese Einladung zu meiner Freude an, und die Monate, die i in enger Gemeinschaft mit meinem Gaste verlebte, gehören zu de schönsten in der ersten Zeit meines Londoner Aufenthaltes. D beiden Gleichalterigen, unter demselben Dache Wohnenden un obschon in verschiedenen Laboratorien Arbeitenden, gleichwol auf verwandten Gebieten der Forschung Thätigen waren bal in inniger Freundschaft mit einander verbunden, ein Verhältnis welchem die baldige Rückkehr Kolbe's nach Deutschland begreiflic keinen Eintrag that. In der That, weit über ein Jahrzehend hinau hab' ich meinen Freund allherbstlich in Marburg besucht; er hatt mittlerweile eine der liebenswürdigsten Frauen heimgeführt, und di Erinnerung an die Tage, die ich in seinem gastlichen Hause verleb habe, ist meinem Gedächtnisse unauslöschlich eingeprägt. Um s schmerzlicher habe ich beklagt und werd' ich es immer beklagen, das ich in späteren Jahren aus Gründen, die mir bis auf den heutige Tag ein Räthsel geblieben sind, der Freundschaft des ausgezeichnete Mannes verlustig gegangen bin. Im Jahre 1858 würde Keiner vo uns an die Möglichkeit einer solchen Entfremdung geglaubt haben waren wir doch während meines Besuches in gedachtem Jahre vo Morgens früh bis Abends spät in heiterster Stimmung mit einande vereinigt! Die Nachmittage wurden gewöhnlich einem der herrliche

usflüge gewidmet, wie sie das waldige Hügelland in nächster Umebung der Stadt in grosser Mannichfaltigkeit gestattet.

Auf einem dieser Spaziergänge sprach mir Kolbe zuerst von 'eter Griess. Er rühmte seine Arbeitskraft, seine Beobachtungsabe, seine Lust an der wissenschaftlichen Forschung. »Die usseren Bedingungen«, sagte er, »unter denen er studirt, sind öchst ungünstige. Sein Vater ist ein einfacher Landmann, der nicht änger in der Lage ist, seinen Sohn zu unterstützen; er muss nach Kräften bemüht sein, sobald als möglich in Verhältnisse einzutreten, velche ihn selbständig über dem Wasser halten. Ich würde ihm m liebsten eine Stelle in meinem Laboratorium geben, wenn eine rei wäre; ja, ich würde ihn auf die eine oder andere Weise halten, wenn auch nur entfernte Aussicht vorhanden wäre, dass in absehbarer Zeit eine frei werden wird. Das ist aber nicht der Fall. Ueberlege doch einmal,« fügte er hinzu, »ob Du den jungen Mann, der ein entschiedenes Talent ist, nicht als Assistenten mit nach England nehmen kannst«. Die Frage wurde nicht eben in glücklicher Stunde an mich gerichtet. In meinem Laboratorium war ebenfalls keine Stelle frei. Bei meinen wissenschaftlichen Arbeiten wurde ich damals von einem trefflichen Landsmann, Dr. Adolf Leibius, in ausgiebigster Weise unterstützt. Auch hatte ich bereits die Bekanntschaft eines anderen talentvollen jungen Chemikers, Adolf Geyger, — damals Assistent im Will'schen Laboratorium in Giessen, — gemacht, zu dem ich mich ganz besonders hingezogen fühlte, und den ich mir vorgenommen hatte, sobald er promovirt haben würde, als Nachfolger von Leibius, dem eine Stellung in meinem Münzlaboratorium in Aussicht stand, nach London einzuladen. Im Hinblick auf diese Sachlage musste ich trotz der lebhaften Theilnahme, welche ich dem auf der gesellschaftlichen Leiter Emporstrebenden naturgemäss entgegenbrachte, gleichwohl auf die mir von meinem Freunde gestellte Frage eine ablehnende Antwort geben, bat ihn aber nichtsdestoweniger, mir am nächsten Tage Gelegenheit zu verschaffen, mit dem von ihm so warm empfohlenen jungen Manne zusammenzutreffen. Am Abend nach Tisch kam Kolbe noch einmal auf diese Angelegenheit zurück, und als ich mich in später Stunde auf mein Zimmer zurückzog, brannte auf dem Tische eine trauliche Oellampe, und daneben lag das Aprilheft des laufenden Jahrganges (1858) von Liebig's Annalen. Mein freundlicher Wirth hatte dafür gesorgt, dass ich nicht zu lange zu suchen brauchte. Aufgeschlagen fand ich: »Vorläufige Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidinitro- und Aminitrophenylsäure von Peter Griess«. Ich befolgte den *avis au lecteur* und las die kurze Abhandlung noch vor dem Schlafengehen durch. Sie enthält, merkwürdig genug, klar ausgesprochen das Programm für die Lebensarbeit des Mannes. Wir er-

fahren, dass die salpetrige Säure in gleicher Weise auf die beid genannten amidirten Verbindungen, auf das Amidonitrophenol uud a das Amidodinitrophenol einwirkt, indem zwei neue Körper entsteh welche sich der Formel nach von den Muttersubstanzen dadur unterscheiden, dass an die Stelle von drei Wasserstoffatomen ein dr werthiges Stickstoffatom getreten ist:

Amidonitrophenol,	$C_6\,H_6\quad N_2\,O_3$
Salpetrigsäure-Derivat,	$C_6\,H_3\,N'''\,N_2\,O_3$
Amidodinitrophenol,	$C_6\,H_5\quad N_3\,O_5$
Salpetrigsäure-Derivat,	$C_6\,H_2\,N'''\,N_3\,O_5$

Hier lag offenbar eine neue ganz unerwartete Reaction vor; allei das ausserordentliche Interesse, welches derselben beiwohnt, ist den doch erst aus den späteren Untersuchungen von Griess hervorge treten, welche die wunderbaren Wandlungen der durch die salpetrig Säure aus den Amidoverbindungen entstehenden Körper enthüll haben. Von diesen, welche sich in der That nicht voraussehe liessen, ist auch in der vorläufigen Notiz von Griess mit keinem Wort die Rede. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass auch ich keine Ahnung von der Tragweite der neuen Reaction hatte. Ich legte mich ohne die geringste Aufregung zu Bett, nahm mir indessen gleichwohl vor, am nächsten Morgen die Bekanntschaft ihres Entdeckers zu machen.

Dies geschah denn auch; unmittelbar nach dem Frühstück begleitete ich Kolbe, der um 9 Uhr seine Vorlesung hielt, nach dem Laboratorium, wo wir Griess bereits eifrig an der Arbeit fanden. Mit letzterem blieb ich im Laboratorium, während Kolbe in seinen Hörsaal ging.

Der erste Eindruck, welchen mir der so warm Empfohlene machte, war, ich muss es offen gestehen — von dem eigenthümlichen Entwickelungsgange desselben, wie er im Vorstehenden zu schildern versucht worden ist, hatte ich damals begreiflich keine Ahnung — ein nicht eben besonders günstiger. Die Anziehungskraft, welche hervorragend veranlagte Naturen oft schon bei der ersten Begegnung üben, war ihm versagt geblieben. Ich hatte erwartet, mit einem frischen, geistreich aussehenden, jungen Mann zusammenzutreffen, und war etwas enttäuscht, mich einem keineswegs mehr in der allerersten Jugendblüthe Stehenden gegenüberzufinden, aus dessen fahlen, wenig ausdrucksvollen Gesichtszügen Keiner eine ungewöhnliche Begabung herausgelesen haben würde. Der kurz geschorene Kopf ragte etwas unvermittelt aus den breiten Schultern hervor, und die langen Arme hatten etwas Eckiges in ihren Bewegungen; man hatte den Eindruck, als ob der Eigner mehr die Kneipe und den Fechtboden als die feine Gesellschaft aufgesucht

hätte. Allerdings war auch das Laboratoriumscostüm, in dem ich Griess kennen lernte, ein nicht sonderlich vortheilhaftes. Um den Hals trug er ein rothes gestricktes Tuch, unter welchem unmittelbar eine grosse Leinwandschürze begann, deren Farbe ursprünglich blau gewesen sein mochte. Diese Schürze reichte bis auf die Stiefel herab uud deckte auch den grösseren Theil der Kehrseite des Mannes; hätte ich damals schon die Geschichte von der Hosenkatastrophe gekannt, welche uns Prof. Schmitt erzählt hat, so würde mir diese Schürze als eine wohlüberlegte Schutzwehr gegen ähnliche Tücken des Schicksals erschienen sein. Auch sein Benehmen war weit entfernt, ein zuvorkommendes zu sein. Fast schien es, als ob er in meinem Besuche des Laboratoriums eine unliebsame Unterbrechung seiner Arbeit erblickte. Meine Actien begannen aber erheblich zu steigen, als ich nach einem kurzen Präludium auf seine Arbeit zu sprechen kam. Griess war offenbar angenehm davon berührt, dass ich seine vorläufige Notiz gelesen hatte und mit ihrem Inhalt genau bekannt war. Ich war erstaunt, meinen Interlocutor wie verwandelt zu sehen. Er zeigte mir die Körper, welche er beschrieben, sowie eine Reihe anderer, welche er seit Veröffentlichung seiner vorläufigen Notiz dargestellt hatte. Die Röhren, in welchen er sie aufbewahrte, waren von sehr ungleicher Länge und Weite und meist mit sehr laconischen Aufschriften versehen. Was mir besonders auffiel, war die Geläufigkeit und Bestimmtheit, mit der er sprach, im Gegensatz zu der ungelenken Unterhaltung, welche wir vorher geführt hatten. Ich versuchte absichtlich, das Gespräch wieder in andere Bahnen einzulenken, hatte aber wenig Glück damit; er kam schnell wieder auf die Körper zurück, welche durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidoverbindungen entstehen. Er sprach mir von den Hoffnungen, welche er an diese Untersuchung knüpfen zu dürfen glaubte, von den Schwierigkeiten, welche sich derselben entgegenstellten, und von der Aussichtslosigkeit, unter seinen damaligen Verhältnissen die Arbeit zu vollenden. Ich folgte mit lebhafter Theilnahme dem Flusse seiner begeisterten Rede. Schon war der unliebsame Eindruck, den ich bei dem ersten Zusammentreffen mit dem Manne empfunden hatte, völlig verwischt, und die Hindernisse, welche sich der Anstellung eines supernumerären Assistenten in meinem Laboratorium entgegenzustellen schienen, waren bereits zum grossen Theil aus dem Wege geräumt. Wir schieden von einander, allerdings ohne ein bestimmtes Abkommen, allein Griess mit der sicheren Erwartung, dass ich ihn einladen würde, nach London überzusiedeln, und ich mit der festen Ueberzeugung, dass meine Einladung nicht würde ausgeschlagen werden.

Nach meiner Unterredung mit Griess begab ich mich nach der schönen Elisabethkirche, wo ich mit Kolbe wieder zusammentreffen

wollte. Ich bin niemals in Marburg gewesen, ohne das herrlic Denkmal aus der frühesten Periode der gothischen Baukunst zu b suchen, welches Landgraf Konrad in der ersten Hälfte des 13. Jah hunderts über dem Grabe seiner Schwägerin, der heiligen Elisabet zu errichten begann. Damals aber bot diese Kirche noch ein besonder Interesse, da sich die seit einigen Jahren in Angriff genommene R stauration derselben der Vollendung nahte, und man bereits im Stanc war, den edlen Dom in der ganzen Pracht seiner einfach gegliederte Formen zu bewundern. Bald kam auch Kolbe; schon von Weitei rief er: »Wie gefällt Dir Griess?« »Ich glaube, er geht mit nac London« war die Antwort.

So kam es denn auch. Allerdings war die Rede davon ge wesen, dass Griess vor seiner Uebersiedelung nach England noc promoviren wollte; allein er fand, wie es scheint, nicht mehr die Zei dazu. Jedenfalls war er vier Wochen nach unserem Marburger Zu sammentreffen in dem Laboratorium des *Royal College of Chemistr* bereits flott bei der Arbeit. Hier ist vielleicht der Ort, einige Wort über das Laboratorium zu sagen, in welchem unser Freund währen der nächsten Jahre heimisch werden sollte und einige seiner schönstei Arbeiten ausgeführt hat.

Das Royal College of Chemistry wurde im Jahre 1845 von einer Gesellschaft von Männern gegründet, welche angeblich kein anderes Ziel im Auge hatten, als ihr Vaterland mit einer nach dem Muster des Liebig'schen Unterrichts-Laboratoriums eingerichteten chemischen Schule zu beschenken. Um die Mittel für den Bau und die Ausstattung eines Laboratoriums zu beschaffen, war der Weg beschritten worden, welcher in England bei ähnlichen Veranlassungen stets eingeschlagen wird. Man hatte ein Comité von hochgestellten, einflussreichen Männern gebildet, welche selbst mit erheblichen Summen einsprangen und zu freiwilligen Beiträgen aufforderten. In kurzer Frist war man in der Lage, die nöthigen Räumlichkeiten zu beschaffen und die Schule zu eröffnen. Die financiellen Angelegenheiten derselben wurden von einem Secretär besorgt, welcher unter einem von den Begründern zusammengesetzten Vorstande (*Council*) arbeitete. Anfangs ging Alles vortrefflich; bald aber zeigte es sich, dass doch nicht sämmtliche Mitglieder des Vorstandes sich so ganz ohne alle Nebenabsichten an der Gründung der Schule betheiligt hatten. Einige meinten, es müsse doch auch etwas Substantiales bei der Sache herauskommen; ein Landwirth sendete Bodenarten, ein Bergwerksbesitzer Mineralien, ein Weinhändler Weinproben, ein Arzt endlich Harn und anderweitige Secrete zur Untersuchung, und Jeder hoffte in der Form von Analysen den doppelten und dreifachen Belauf seines Jahresbeitrages herauszuschlagen. Es braucht nicht versichert zu werden, dass der mit der Leitung des neuen Instituts Betraute unter diesen Um-

ständen nicht auf Rosen gebettet war. Derartigen Ansprüchen konnte begreiflich nicht genügt werden. Glücklicherweise blühte die Schule über alle Erwartung, und dieser unzweifelhafte Erfolg war bestimmend für den Charakter der Anstalt. Der Vorstand änderte allmählich seine Zusammensetzung; der *quid pro quo* Elemente wurden immer weniger, und zuletzt bestand derselbe nur noch aus hochsinnigen Männern, wie Lord Ashburton, Sir James Clark, dem Leibarzte der Königin, Sir William Tite, dem Erbauer der *Royal Exchange*, Warren De La Rue, dem Grossindustriellen, gleich ausgezeichnet als Chemiker wie als Astronom, und Anderen, welchen ausschliesslich die Schule am Herzen lag. Dank der unablässigen Sorge und der erleuchteten Mitwirkung dieser Männer entfaltete sich das Royal College of Chemistry mit jedem Jahre erfreulicher, und als im Frühling des Jahres 1853 Dr. Lyon Playfair die chemische Professur an der mit dem *Museum of Practical Geology* in Jermyn Street verbundenen *Royal School of Mines* niederlegte, um den Lehrstuhl an der Universität Edinburg einzunehmen, ernannte die englische Regierung den Verfasser dieser Skizze zu seinem Nachfolger, indem sie gleichzeitig das Royal College of Chemistry als chemische Abtheilung der Bergschule adoptirte. Hiermit hatte sich begreiflich eine Wandlung von durchschlagender Bedeutung vollzogen; das College war nicht länger mehr eine isolirte chemische Lehranstalt, sondern lehnte sich an eine wohlorganisirte Schule an, in welcher auch die übrigen Naturwissenschaften in erwünschter Weise vertreten waren. An der Spitze der Schule standen nacheinander die beiden berühmten Geologen Sir Henry de la Beche und Sir Roderick Murchison; die Physik wurde von John Tyndall und George Gabriel Stokes, die Mechanik von Robert Willis, die Geologie von Andrew Ramsay, die Mineralogie von Warington Smyth, die Metallurgie endlich von John Percy vorgetragen.

Als Griess in der Eigenschaft eines supernumerären Assistenten in das Royal College of Chemistry eintrat, hatte sich diese glückliche Verschmelzung schon seit einigen Jahren vollzogen, und der Schule war bereits über die Grenzen von England hinaus Anerkennung zu Theil geworden.

Die Begründer des Royal College of Chemistry hatten, geleitet von einer sehr richtigen Würdigung der Londoner Verhältnisse, erhebliche Geldopfer nicht gescheut, um einen möglichst zugänglich gelegenen Platz für die in Aussicht genommene Anstalt zu gewinnen. Jedermann, der London kennt, weiss, dass Hanover Square dicht an der Stelle liegt, an welcher sich die beiden Hauptstrassen des westendlichen Verkehrs, Regent Street und Oxford Street, schneiden, und wo die Menschenwoge, welche unaufhaltsam durch die Strassen der Riesenstadt fluthet, am heftigsten brandet. Auf der linken Seite von Oxford Street,

westlich vom Regent Circus mit der Rückseite nach Hanover Squai gewendet, war das liebe kleine College entstanden, an welche sich fi mich Erinnerungen einer arbeitsvollen Jugend knüpfen, ein kleine Haus, der untere Stock in Quadern aufgeführt, der obere zwische den breiten Fenstern eine elegante jonische Säulenstellung zeigend und über den Fenstern die Inschrift:

ROYAL COLLEGE OF CHEMISTRY INSTITUTED 1845.

tragend.

Das Haus steht auch heute noch, aber das College ist schon sei Jahren nach South-Kensington ausgewandert, wo es mit den übriger Hörsälen des Museum of Practical Geology Unterkunft in dem palatialen Gebäude der Royal School of Mines gefunden hat. Gegenwärtig hält der *General Medical Council of Education* seine Sitzungen in den alten Räumen des College.

Der neuen Schule eine Wohnstätte in Oxford Street zu finden war unzweifelhaft ein erspriesslicher Gedanke. »*The very name of Oxford Street is an advertisement*« pflegte ein praktisches Mitglied des Vorstandes zu sagen. Der Name eines Institutes, welcher alltäglich von Hunderttausenden die Strasse Passirenden gelesen wird, prägt sich dem Gedächtnisse ein. Es fehlte in der That nicht an wohlwollenden Gönnern, welche das Gedeihen der Anstalt ausschliesslich ihrer günstigen Lage zuschrieben. Diese Lage hatte indessen auch ihre Schattenseiten. Oeffnete man im Sommer die Fenster nach der Strasse, so war der Lärm der Lastwagen aller Art, der ununterbrochenen Reihe von Omnibussen, der ungezählten Cabs, das Gerufe der *Streethawkers* fast überwältigend. Aber der Müller hat sich schliesslich an das Geklapper der Mühle gewöhnt. Auch war die Erschütterung des Bodens durch das Holzpflaster bereits abgeschwächt, so dass es nur noch der Unterlage von dicken Kautschukplatten unter den Stellschrauben der Waagen bedurft hatte, um die Beunruhigung ihrer Schwingungen völlig zu beseitigen. Die verkehrreiche Strasse brachte indessen noch anderweitige und schwerer wiegende Uebelstände. Die unbefugten Besuche steigerten sich bis zur Unerträglichkeit. In einer Stadt wie die englische Metropole giebt es eine Anzahl von Menschen, welche nichts zu thun haben, mithin auch keine Ahnung von dem Werthe, welchen die Zeit für Andere hat, besitzen. Aber — was noch schlimmer war — Abenteurer, Projectmacher, Schwindler aus aller Herren Länder schienen sich in der Themsestadt ein Rendez-vous gegeben zu haben. Auch unser Vaterland hatte sein Contingent gestellt, und Wer von Deutschen es in London zu leidlichem Auskommen gebracht hatte, wurde von diesen fahrenden Rittern, welche jeder Zeit in der Lage waren, eine kleine oder grössere Anleihe machen zu müssen, mit erstaunlicher Hartnäckigkeit heimgesucht. Die Herren

ührten eine Liste — wir nannten sie die Proscriptionsliste —, und wehe Dem, dessen Name auf derselben verzeichnet war! Die centrale Lage des College war den Besitzern dieser Liste in hohem Grade erwünscht, und es war schliesslich ein Act der Nothwehr, dass ich meinem Laboratoriumdiener, einem biederen handfesten Irländer, die Weisung gab, Keinen mehr einzulassen, der sich nicht unzweifelhaft legitimirt hätte.

Diese Weisung wäre unserem Freunde Griess beinahe verderblich geworden. Eines Morgens war ich in meinem Laboratorium, welches dicht an der Eingangsthüre lag, beschäftigt, als ich einen erregten Meinungsaustausch hörte, welcher von der einen Seite in deutscher, von der anderen in englischer Sprache geführt wurde. Ich wusste schon aus Erfahrung, was das zu bedeuten hatte. Die Discussion wurde jedoch heftiger, und ich vernahm endlich die mit zorniger Stentorstimme ausgerufenen Worte: »Ich heisse Griess und bleibe hier«. Es war Zeit, dass ich intervenirte. Mein Cerberus war ganz verblüfft, als er sah, wie der Fremdling, dessen Eindringen in das Laboratorium er eben noch so diensteifrig bekämpft hatte, mit offenen Armen aufgenommen wurde. Griess war allerdings etwas eigenthümlich costumirt. Er trug einen Cylinder von Dimensionen, wie er seit Jahren in Oxford Street nicht mehr gesehen worden war. Um den Hals war ein rothes Tuch geschlungen. Ein leberbrauner Ueberzieher und »meergrüne« Beinkleider vervollständigten den Anzug. Ich konnte es daher meinem Richard — dies der Name des allseitig beliebten Laboratoriumsdieners — nicht so ganz übel nehmen, dass ihm der Leberbraune, trotz der »strammen Haltung«, deren er sich befleissigt hatte, etwas verdächtig vorgekommen war. Unnöthig zu sagen, dass der so unliebsam Empfangene nunmehr im Triumph in seine neue Stellung eingeführt wurde. Richard, völlig geknickt, stammelte eine »*apology*« nach der anderen, und sämmtliche Assistenten des Institutes, denen ich bereits von dem Erwarteten erzählt hatte, beeiferten sich, den Ankömmling auf das Freundlichste zu begrüssen, so dass der erste Eindruck schnell verwischt war. Ich schlug Griess vor, nach den Strapazen der Reise einige Tage auszuruhen und sich während dieser Zeit die »Löwen« von London anzusehen. Er lehnte aber diesen Vorschlag ab. »Ich bin nicht nach London gekommen«, sagte er, »um spazieren zu gehen, sondern um Ihnen bei Ihren Arbeiten zu helfen«. Und dabei blieb er. Er entledigte sich des Leberbraunen, zog aus der Seitentasche desselben eine nagelneue blaue Schürze hervor, und in weniger als einer Stunde, nachdem er die Schwelle des College überschritten hatte, war er an der Arbeit. Aus meinem Laboratoriumsjournal ersehe ich, dass seine erste Analyse eine Jodbestimmung in dem Trijodide des Nonäthyltriphosphoniums war, welches ich damals gerade dargestellt hatte.

Es kann mir begreiflich nicht in den Sinn kommen, alle die Ve suche anzuführen, bei welchen ich mich, während der drei Jahr in denen Griess mein Assistent war, seiner Unterstützung zu erfreu gehabt habe, obwohl es nicht ganz ohne Interesse ist, an die Unte suchungen zurückzudenken, welche nöthig waren, um chemiscl Auffassungen, welche heute als selbstverständlich erscheinen, z Geltung zu bringen. Neben der Arbeit über die Phospho basen, welche ich gemeinschaftlich mit meinem Freunde August Cahours begonnen hatte und, nachdem derselbe wieder nach Frank reich zurückgekehrt war, allein fortsetzen musste, liefen Versuch über die Diamine her, welche naturgemäss an die früheren über di Monamine anknüpften. Nur wenige Fachgenossen, denen heute da Aethylendiamin und das Diäthylendiamin bei ihren Forschungen dien erinnern sich noch, dass es einer langen Controverse mit Hrn. Cloë bedurfte, um diesen beiden Körpern die Anerkennung der Stellung z verschaffen, welche sie heute in dem Systeme der organischen Ver bindungen unbestritten einnehmen.

Unter den zahlreichen Arbeiten der nächsten Jahre waren auch manche, welche zur Lösung praktischer Fragen, sei es im öffentlichen, sei es im Privatinteresse, ausgeführt wurden, und bei welchen Griess ebenso wie bei meinen rein wissenschaftlichen Hülfe leisten musste.

So hatte damals die East London Railway Company ein Project ausgearbeitet, welches den seit zwanzig Jahren vollendeten, aber unbenutzt gebliebenen Themse-Tunnel durch eine unter dem Flusse hingehende Eisenbahnlinie endlich zur Verwerthung bringen sollte. Diese Eisenbahn musste begreiflich auf beiden Seiten des Stromes eine erhebliche Strecke unterirdisch weitergeführt werden, um wieder bis zum Niveau der Strasse zu gelangen. Auf der linken Seite der Themse zog sich die projectirte Linie direct unter den London Docks hin, und man kann sich denken, dass von Seiten der Dock-Company lebhafter Widerspruch gegen den Plan erhoben ward. Die grossen Wein-Docks, hiess es, würden durch ein solches Unternehmen völlig unbrauchbar werden, denn die fortwährende Erschütterung des Bodens durch die Eisenbahnzüge würde den Wein nie zur Klärung kommen lassen. Es erfolgten lebhafte Erörterungen, zumal als diese Angelegenheit auf dem natürlichen Wege, den solche Projecte in England nehmen, vor ein Comité des Parlaments gelangte. Sofort wurden die Chemiker zu Rathe gezogen. Es handelte sich um die Frage, ob der Einwand der Weinhändler ein berechtigter sei. Allein der Fall war noch nicht vorgekommen, wenigstens waren in den Archiven der Wissenschaft keine Erfahrungen verzeichnet. Es mussten also Versuche angestellt werden, mit denen mein Freund Warren De La Rue und ich selber von Seiten der Company betraut wurden.

un ging's an's Experimentiren. Wir construirten schliesslich ein kleines ädchen mit Gummifingern, welches von der Wasserleitung in Beegung gesetzt wurde. Nun wurden Niederschläge erzeugt, welche ich sehr langsam zu Boden setzten, und die Flüssigkeit in zwei leichgestaltete Gefässe gegossen, von denen das eine seinen Platz in em ruhigsten Theile des Kellers erhielt, während das andere dicht eben das rotirende Rädchen gestellt wurde, dessen Gummifinger es n kurzen Zeitintervallen leicht berührten. Die Freude der Tunnelisenbahnbaulustigen war gross, als sich die Niederschläge in dem rschütterten Gefässe tagelang früher als in dem ruhig im Keller tehenden abgesetzt hatten. Heute benutzen die Züge nicht nur der East London, sondern auch der Metropolitan Railway Company den Themse-Tunnel.

Viel längere Zeit hat uns eine andere Arbeit in Anspruch genommen, welche leider keinen so befriedigenden Abschluss gefunden hat. Ehe im Jahre 1840 der Bau der neuen Parlamentshäuser von Sir Charles Barry begonnen wurde, hatte man begreiflich eine umfassende Untersuchung über das Material angestellt, welches für diesen monumentalen Prachtbau in Anwendung kommen sollte. Die Commission einigte sich endlich dahin, einen bei Bolsover Moor in Derbyshire brechenden Dolomit zu empfehlen. Man konnte aber von dort nicht die nöthige Menge Material beschaffen und war genöthigt, seine Zuflucht zu den Dolomiten aus den Brüchen von Aston in Yorkshire zu nehmen. Diese Wahl ist keine glückliche gewesen. Kaum waren zwanzig Jahre verflossen, seit man den Bau begonnen hatte — er war noch nicht in allen seinen Theilen fertiggestellt — als die Aussenseite an manchen Stellen in bedauerlicher Weise zu verwittern begann. Dünne Schichten lösten sich allmählich von der Mauer los und fielen nach einiger Zeit, oft in handgrossen Stücken, von den Wänden herab. An einigen sehr exponirten Theilen waren die üppigen, der englischen Spätgothik eigenen Ornamente von den Mauerflächen nahezu verschwunden. Nachdem verschiedene Sachverständige ohne Erfolg zu Rathe gezogen worden waren, erfolgte im Frühling des Jahres 1861 die Ernennung einer Commission (*Committee on the decay of the stone of the new Palace at Westminster*), deren Mitglieder sich nach Kräften bemühten, ein Mittel ausfindig zu machen, durch welches die Oberfläche des Steins gefestigt werden könnte. Unter Anderem war vorgeschlagen worden, diese Oberfläche mit Kieselsäureäther zu tränken, welchen Ebelmen in Berührung mit Luft sich in Hydrophan von bemerkenswerther Härte hatte verwandeln sehen. Zu dem Zwecke wurden die Ebelmen'schen Versuche in grossem Maassstabe wiederholt. Es stellten sich aber der Erzeugung grösserer Mengen von Kieselsäureäther so erhebliche Schwierigkeiten in den Weg, dass an eine Verwerthung desselben

für den gedachten Zweck nicht gedacht werden konnte. Griess v herzlich froh, als diese Arbeit, welche mehrere Wochen in Anspru genommen hatte, fertig war. »Endlich«, sagte er, »kann man s doch wieder einmal an salpetriger Säure erholen.«

Diese salpetrige Säure ist denn auch wirklich damals un tägliches Brod gewesen. In der Abzugnische standen immer einige E wicklungskolben, grosse Stücke arseniger Säure enthaltend, welc nur mit Salpetersäure übergossen zu werden brauchten.

An dieser Stelle dürfte es angezeigt erscheinen, die wichtigst Ergebnisse, welche Griess während seiner Thätigkeit in dem Roy College of Chemistry der ausgiebigen Verwerthung dieses seines Lie lings-Agens verdankte, zu verzeichnen, allerdings nur in dürftigen Un rissen, denn im zweiten Theile dieser Skizze sind dieselben im Zu sammenhang mit den übrigen ausführlich dargelegt. Da aber dies Arbeiten der Wissenschaft einen so mächtigen Impuls gegebe haben und noch geben, — denn einige der schönsten Ergebnisse de modernen Forschung wurzeln doch ganz eigentlich in dem Bode dieser Untersuchungen — will ich nicht unterlassen, auch einige An deutungen bezüglich des Ursprungs der Griess'schen Versuche einzu schalten, über welchen mir, gelegentlich der Vorarbeiten für diese Skizze zumal durch Hrn. Professor R. Schmitt erwünschte Aufklärung geworden ist.

Ausgangspunkt der Untersuchungen von Griess ist unzweifelhaft die Beobachtung von Piria[1]) gewesen, dass sich das Asparagin unter dem Einflusse der salpetrigen Säure in Aepfelsäure verwandelt, wobei sich die Hydroxylgruppe der Amidogruppe substituirt. Eine ähnliche Umbildung erleiden nach seinen Beobachtungen andere Amide. Dieses wichtige Ergebniss hatte Gerland[2]) veranlasst, in dem Kolbe'schen Laboratorium die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidobenzoësäure zu studiren, aus welcher bekanntlich im Sinne der Piria'schen Reaction Oxybenzoësäure entsteht. Bei seinen Versuchen waren des Oefteren Zwischenproducte erhalten worden, deren auch in der Abhandlung gedacht wird. Aufklärung dieser Zwischenproducte war die Aufgabe, welche Kolbe dem Studiosus Peter Griess gestellt hatte. Dieser, in alkoholischer Lösung operirend, entdeckte die Verbindung, welche wir heute Diazoamidobenzoësäure nennen. Von diesem Körper sind damals unzählige Analysen gemacht worden, ohne dass es gelungen wäre, seine Natur festzustellen. Namentlich wollten die Stickstoffbestimmungen, welche meist nach der Bunsen'schen Methode — Verbrennen im geschlossenen Rohr mit Kupfer und Kupferoxyd — ausgeführt wurden, keine über-

[1]) Piria, Lieb. Ann. LXVIII, 348 (1848).
[2]) Gerland, Lieb. Ann. XCI, 185 (1854).

einstimmenden Resultate liefern. Auch konnte man nicht daran denken, Dampfdichtebestimmungen der Substanz auszuführen, welche sich als eine gar nicht ungefährliche erwiesen hatte. In der That war bei einer der damals noch mit Holzkohle ausgeführten Verbrennungen eine furchtbare Explosion erfolgt, welche glühende Kohlen im ganzen Laboratorium umbergeschleudert und Griess nicht unerheblich im Gesicht verletzt hatte. Angesichts dieser Schwierigkeiten entschloss sich Griess, die Reaction an einfacheren Amidoverbindungen der aromatischen Reihe zu studiren, zumal am Amidonitro- und Amidodinitrophenol (Pikraminsäure), bei welchen Versuchen der Charakter der Umbildung sofort bestimmter zu Tage trat. So entstand die erste Veröffentlichung von Griess, deren in einem früheren Theil dieser Skizze bereits gedacht worden ist. (Vgl. 1023.) Eine Uebersetzung dieser Note habe ich, bald nachdem Griess in mein Laboratorium eingetreten war, nämlich im December 1858, unter dem Titel: *On new nitrogenous Derivatives of the Phenyl- and Benzoyl-Series* der Royal Society mitgetheilt.[1]) Ausser den beiden aus der vorläufigen Notiz in den »Annalen« bekannten Körpern werden in derselben noch weitere Verbindungen kurz erwähnt, welche mit Hülfe derselben Reaction aus dem Amidonitrochlorphenol, aus der Amidobenzoësäure, dem Anilin und Nitranilin erhalten werden. Die meisten der hier verzeichneten neuen Ergebnisse stammen noch aus Versuchen, welche in Marburg angestellt worden waren. Die erste Mittheilung über die Fortsetzung der Arbeit in London war in einer kurzen Abhandlung enthalten, welche unter dem Titel: *On a new Method of Substitution; and on the formation of Jodobenzoic, Jodotoluylic and Jodanisic acids*[2]) im Januar 1860 der Royal Society vorgelegt wurde. Aus dieser Veröffentlichung erfahren wir die wichtige Thatsache, dass sämmtliche durch salpetrige Säure aus den Amidokörpern erzeugten Verbindungen unter dem Einflusse von Halogenwasserstoffsäuren 1 Mol. dieser Säuren unter Entwickelung von 1 Mol. Stickstoff aufnehmen. Eine weitere der Royal Society im Juli 1860 zugegangene Abhandlung führt den Titel: *New compounds produced by the substitution of Nitrogen for Hydrogen.*[3]) In derselben finden wir die Methode eingehender dargelegt; man arbeitet am besten in alkoholischer Lösung. Ferner werden die Producte beschrieben, welche bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine Reihe aromatischer Amidosäuren sowie auf zwei Nitraniline und endlich auf Bromanilin entstehen. Zwei weitere Mittheilungen werden der Royal Society im Mai des Jahres 1861 gemacht. Die eine: *On a new Class of organic Bases in which Nitrogen is substituted for Hydrogen*[4]) giebt eine Zusammenstellung der stickstoffsubstituirten Derivate des Anilins und seiner Homologen. Es sind schwache, meist gut krystallisirte Basen, welche sich leicht

[1]) Proceedings IX, 594, 1858.

[2]) Proceedings X, 309.

[3]) Proceedings X, 591.

[4]) Proceedings XI, 263.

unter heftiger Detonation zersetzen. Mit den Säuren geben sie schwierig Salze, wohl aber mit Platin- und Goldchlorid. Die Lösung Anilinderivate liefert unter dem Einflusse des Wassers Phenol, unter d des Schwefelwasserstoffs Phenylmercaptan. In der andern Abhandlu *Reproduction of non-nitrogenous acids from amidic acids*[1]) wird gezei dass sich die stickstofffreien Säuren, welche zunächst amidirt u dann azotirt worden sind, aus den letzterhaltenen Verbindungen dur Behandlung mit heissem Alkohol regeneriren lassen. Die letzte M theilung über in dem College of Chemistry angestellte Versuch welche der Royal Society im December 1862 vorgelegt wurde, füh den Titel: *On some new Compounds obtained by Nitrogen-substitutio and new Alcohols derived therefrom.*[2]) In dieser Abhandlung zei Griess, dass sich die Salpetrigsäure-Reaction auch auf Diamine an wenden lässt. Das aus dem Benzidin entstehende Product liefert b der Behandlung mit Wasser den zweisäurigen Alkohol, den wir heut Diphenol nennen; aus Naphtylamin entsteht unser heutiges Naphto Eine Zusammenfassung der ganzen Reihe dieser bewundernswürdige Forschungen hat Griess erst später, im Juni 1864, der Royal Societ vorgelegt.[3])

Ausser den hier flüchtig angedeuteten Arbeiten hat Griess in College of Chemistry noch zwei kleine Untersuchungen, die eine in Gemeinschaft mit A. Leibius, über die Verbindungen des Cyans mi den Amidosäuren, die andere mit C. A. Martius, über das Aethylenplatinchlorid, ausgeführt.

Aus dem vorstehend Mitgetheilten erhellt, mit welcher Ausdauer Griess in London gearbeitet hat. Wenn ich Morgens gegen 9 Uhr in das College kam, war Griess oft schon einige Stunden fleissig gewesen, und der Duft der salpetrigen Säure, welcher dem Eintretenden entgegenwehte, liess keinen Zweifel, womit er sich beschäftigt hatte. Oft genug konnte er sich bis in die tiefe Nacht hinein nicht von dem Laboratorium losreissen, und gelegentlich, wenn ich, aus einer späten Abendgesellschaft nach Hause gehend, durch Oxford Street kam, bekundete mir ein vereinzeltes Licht im College, dass mein Herr Assistent noch an der Arbeit war. Auch der Sonntag war keine Erholung für Griess, denn während seine Kameraden stromaufwärts und stromabwärts auf der Themse ihre Ausflüge in die herrliche Umgebung der englischen Metropole machten, war Griess in Oxford Street einsam bei der Arbeit. Ganz allein ist er indessen doch nicht immer gewesen. Ich war damals auch noch ein fleissiger Mann und pflegte, wenn besonders interessante Versuche im Gange waren, statt meine Freunde in Stamford Hill oder Wandsworth zu besuchen, ab und zu einen Sonntag im Laboratorium zuzubringen und mit Griess zu arbeiten.

---

1) Proceedings XI, 266. 2) Proceedings XII, 418. 3) Proceedings XIII, 375.

Indem ich an unser gelegentliches sonntagliches Zusammentreffen im Laboratorium zurückdenke, fällt mir eine ergötzliche Episode ein, aus welcher uns Griess besonders gut gelaunt entgegentritt. Eines Sonntag Morgens hatte mich Dr. Geyger nach dem Laboratorium abgeholt; Griess war schon da. Nach gegenseitiger Begrüssung sagte Griess: »Ich habe heute Morgen eine merkwürdige Endeckung gemacht.« »Was ist es?« »Rathen Sie einmal!« »Was anders wohl als eine neue explosive Anilinverbindung?« »Weit gefehlt. Meine Entdeckung ist überhaupt keine chemische, sondern eine zoologische.« »Wir sind im höchsten Grade gespannt.« »Nun,« sagte Griess, »Sie wissen vielleicht noch nicht, dass die Mäuse in England weiss und nicht grau sind.« »Wie kommen Sie dazu, uns einen solchen Bären aufbinden zu wollen?« »Ich werde es Ihnen sofort beweisen,« sagte Griess, »Sie müssen aber mäuschenstill sein.« Und dabei holte er aus der *Sandwichbox,* in welcher er sein Frühstück mitgebracht hatte, ein Schinkenbrod hervor, zerschnitt den Schinken in kleine Stücke und warf dieselben in das anstossende Zimmer, dessen Thüre er soweit schloss, dass nur ein schmaler Spalt blieb, durch welchen wir hineinsehen konnten. Schon nach wenigen Augenblicken vernahmen wir das Trippeln kleiner Füsschen, und sofort kam in der That eine weisse Maus nach der andern aus ihrem Versteck hervor. Schon hatte sich eine ganz nette Gesellschaft dieser hübschen Thierchen versammelt, welche das ihnen von Griess gebotene Frühstück mit grossem Wohlbehagen zu verzehren schienen. Bei dem ersten Wort begreiflich stob das lustige Völkchen auseinander. Mir war die Geschichte natürlich sofort klar. Ich hatte kurz vorher in meiner Vorlesung die anästhetische Wirkung des Chloroforms auf den thierischen Organismus gezeigt, die damals noch etwas weniger bekannt war wie heute, und zur Illustration ein paar weisse Mäuse gewählt. Der Versuch war auch trefflich gelungen. Die Thierchen waren aber nach Entfernung der Glocke sehr bald wieder zur Besinnung gekommen und, unangenehm berührt von dem Gelächter der Studenten, verständig genug gewesen, sich schleunigst aus dem Staube zu machen.

Obwohl nun mein Verkehr mit Griess während der drei Jahre, die er in London verlebte, mit Ausnahme der Ferien ein fast täglicher war, so bin ich doch mit ihm vielleicht weniger intim bekannt geworden als mit den meisten meiner Assistenten. Der Grund ist, dass wir ausser dem Laboratorium verhältnissmässig nur wenig zusammengetroffen sind. Er hatte noch immer eine heilige Scheu vor dem Englischen. Wenn man ihn zu Tische lud, und er war nicht überzeugt, dass die Tischgesellschaft ausschliesslich oder doch ganz vorwaltend aus Deutschen bestand, so hatte er stets eine plausible Ausrede zur Hand. Aus diesem Grunde haben auch die trefflichen englischen Anverwandten meiner Frau, welche es sich wahrhaft angelegen sein liessen,

meine jungen Landsleute bei sich zu sehen, um ihnen einen Einblic in das englische Leben zu eröffnen, bei Griess nur wenig Gegenliet gefunden. Gleichwohl war unser Freund eine ganz gesellige Natur, wi sich dies ja auch bereits aus seinen Marburger Traditionen zu Genüg ergiebt. Seine Lust an fröhlicher Kameradschaft war ihm auch i London nicht ganz abhanden gekommen, auch fehlte es nicht an Ge legenheit, ihr gerecht zu werden.

Während der Jahre, welche Griess in London verlebte, hatt sich in dem Laboratorium eine nicht unerhebliche Anzahl junger streb samer Landsleute zusammengefunden, von denen die meisten späte hervorragende Stellungen, wenn auch nicht immer auf dem damal von ihnen bebauten Gebiete eingenommen haben. Ich will einige der-selben nennen, mit denen Griess in besonders freundlichem Verkehr gestanden hat. Da waren Jacob Volhard, heute Professor in Halle, A. Leibius, gegenwärtig Münzmeister von Sydney in Australien, C. A. Martius und P. W. Hofmann, zur Zeit ausgezeichnete Vertreter der chemischen Industrie in Deutschland, Dr. A. Geyger, bei seinem zu früh' erfolgten Tode Mitglied des Deutschen Patentamts, M. Holtzmann, heute Privatsecretär des Prinzen von Wales, A. Bopp, gegenwärtig Director der Gresham-Lebensversicherungsgesellschaft. In vielfacher Beziehung mit den Genannten und zumeist mit unserem Freunde Griess stehend, obwohl nicht dem College angehörend, muss hier noch Hugo Müller genannt werden, damals chemischer Berather der Firma Thomas De La Rue & Co., heute einer der einflussreichsten Chefs dieses weltberühmten Hauses. Mit den Engländern pflegte Griess schon der Sprache wegen weniger in Berührung zu kommen. Doch war er auch mit den beiden englischen Assistenten des Instituts, mit C. E. Groves, heute Professor der Chemie am St. Bartholomäus-Hospital in London, und mit Herbert Mac Leod, gegenwärtig Professor am Indian College, Coopers Hill, bestens befreundet.

Mit keinem dieser jungen Männer hat Griess während seines Aufenthaltes in London mehr verkehrt als mit A. Bopp, und da ich, wie bereits bemerkt, nur wenig Gelegenheit gehabt habe, mit dem Alltagsleben unseres Freundes ausser dem Laboratorium bekannt zu werden, so ist es mir ein besonderes Vergnügen, einen Brief des Genannten, welcher als intimer Freund jahrelang mit ihm in London zusammengewohnt hat, an dieser Stelle einzuflechten:

Wien, 10. Februar 1892.

Mit Vergnügen erfülle ich Deinen Wunsch, Dir Einiges über meine Beziehungen zu Freund Griess während unseres gemeinsamen Aufenthaltes in London mitzutheilen. Dabei versetze ich mich gern in jene Jahre zurück, welche ich zu den schönsten meines Lebens rechne. Haben sie mich ja doch auf den Weg geführt, auf welchem ich in meine gegenwärtigen Verhältnisse gelangt bin!

Griess kam im Jahre 1858, einige Wochen später als ich selber, nach London, wo er zuerst mit seinem gleichzeitig dort eingetroffenen Landsmann Dr. Ulrich zusammenwohnte. Ich hatte das Glück, in demselben Raume des Royal College of Chemistry mit Griess zu arbeiten, und bei seinem offenen, jovialen Wesen konnte es nicht fehlen, dass sich zwischen uns alsbald ein angenehmer Verkehr herausbildete. Seine ungleich grössere chemische Erfahrung stand mir jeden Augenblick zur Verfügung, während ich ihm wieder mit meinem Englisch aushelfen konnte, in welchem Griess unglaublich langsame Fortschritte machte. So kam es, dass er mir nach Ablauf eines Jahres, nachdem er sich von Ulrich getrennt hatte, vorschlug, eine gemeinsame Wohnung zu nehmen, worauf ich gerne einging, da mir Griess eine durchaus sympathische Persönlichkeit war, und wir uns gut vertrugen, was bei ihm nicht mit Jedem der Fall war. Ein passendes Quartier mit zwei Schlafzimmern und einem Wohnraum war alsbald in Stanhope Street, Regents Park, nicht allzuweit von Fitzroy Square und Oxford Street, gefunden. Dort haben wir zwei Jahre lang mit einander gehaust, ohne dass Einer von uns jemals diese Gemeinschaft zu bereuen gehabt hätte.

Griess lebte während seines Aufenthalts in London ausserordentlich zurückgezogen. Der Grund hiervon lag einestheils darin, dass er während des Tages mit rastlosem Fleiss im Laboratorium arbeitete und des Abends beim Thee und ungezählten Pfeifen Tabak die chemischen Zeitschriften las, anderntheils aber in seinen pecuniären Verhältnissen, denn er hatte noch Schulden in Marburg abzutragen. Der Umgang Griess' beschränkte sich fast ausschliesslich auf seine deutschen Mitarbeiter im College. Grosse Stücke hielt er auf Dr. Leibius, P. W. Hofmann, Martius, Volhard, Geyger, Holtzmann, ganz besonders aber auch auf Dr. Hugo Müller, der allerdings nicht dem College angehörte. Mit Dr. Ulrich, welcher später Assistent am St. Bartholomäus-Hospital wurde und dort durch Einathmen von Methylquecksilberdampf ein so trauriges Ende fand, hatte Griess schon bei Prof. Kolbe in Marburg gearbeitet, doch vertrug er sich mit dem etwas pedantischen Collegen nicht gut. Wir fanden uns während des ersten Winters wöchentlich einmal bei Dr. Leibius zusammen, welcher einen trefflichen Punsch zu brauen verstand und auch über ein Clavier verfügte. Da ging es sehr heiter zu, es wurde gesungen, und Griess spielte mit ziemlicher Fertigkeit Tänze und dergleichen anspruchslose Musikstücke. Griess war ein grosser Verehrer classischer Musik und versäumte selten eines der beliebten »Monday popular Concerts« in St. James' Hall, wo wir mit Entzücken dem Spiel Joachim's und anderer hervorragender Künstler lauschten. Die Oper, das Theater überhaupt, wurde fast nie besucht, dagegen des Oefteren Exeter Hall, wo Oratorien aufgeführt wurden.

Griess war eine urdeutsche Natur, die sich nur schwer und mit Widerwillen in englische Sitten und Gebräuche fand. Seine äussere Erscheinung erregte Anfangs, nicht ganz mit Unrecht, die Heiterkeit der englischen Studenten; denn die gedrungene Gestalt mit übermässig langen Armen, in etwas auffallende Farben gekleidet und bedeckt mit einem absonderlich geformten Cylinder machte den Eindruck des Ungewöhnlichen.

Dies änderte sich jedoch bald, und Griess kleidete sich mit gros Sorgfalt, wobei ihm zu Statten kam, dass unser Landlord Schnei und ein Mann von Geschmack war.

Schwer auch konnte sich Griess im Anfang mit der englisc Küche der verschiedenen »dining rooms« in der Nähe des College freunden. Um so grösser war seine Befriedigung, als eines Tages der nicht eben eleganten Umgebung von Soho Square eine deutsche Kne entdeckt wurde, in welcher seinen heimathlichen Aspirationen volle rechtigkeit wurde. Dort gab es zu civilen Preisen Sauerkraut, Leb klösse und andere vaterländische Gerichte, vor Allem aber deutsches Bi welchem — seltsam genug — der zukünftige wissenschaftliche Berat einer der grössten englischen Brauereien, damals wenigstens, den e schiedenen Vorzug vor den edelsten englischen Bieren gab; ausserd wurden auch einige deutsche Zeitungen gehalten. Von da ab war di etwas zweifelhafte Kneipe häufig der Sammelpunkt der chemisch Collegen deutscher Nation, und es ging oft sehr lebhaft her. Die übri Gesellschaft, welche da anzutreffen war, trug ein internationales Gepräg darunter befanden sich einige politische Flüchtlinge. Es war um d Jahr 1859. Die italienischen Einheitsbestrebungen und der sogenann Verfassungsconflict in Preussen gaben reichlich Stoff zu politischen Di cussionen, woran sich Griess, welcher diesen Vorgängen reges Interes entgegenbrachte, mit Eifer, manchmal sogar mit Leidenschaftlichkeit, b theiligte.

Griess war eine durchaus heitere Natur und gab sehr oft launig Schilderungen aus seiner kurzen Dienstzeit als kurhessischer Husar w auch aus seiner Studienzeit in Marburg und München. Auch bei der A beit im Laboratorium war er stets guter Dinge und zu Scherz, zuweil auch zu kleinen Hänseleien seinen Collegen gegenüber, aufgelegt, welc irgend eine schwache Seite hatten. Niemals aber hatten diese im Grun harmlosen Reibereien etwas Verletzendes, wie denn überhaupt Gries ein Mensch von durchaus vornehmer Denkungsweise und ein stets hilf bereiter College war, dem ich ein dankbares und freundliches Andenke bewahren werde.

August Bopp.

PS. Ich lege diesem Brief eine kleine Farbenskizze bei, in welch ich Griess bei seinem Eintritt in das College zu verewigen versucht hab

---

Griess war nunmehr bereits drei Jahre lang in meinem Laboratorium thätig gewesen. Wie frei er sich dort bewegte, und wie erfreulich sich zumal auch seine eigenen wissenschaftlichen Arbeiten gestaltet hatten, er befand sich immerhin in einer abhängigen Stellung, welche überdies keinerlei Aussicht für die Zukunft bot. Ein angehender Dreissiger, fühlte er das Bedürfniss nach einem weiteren Wirkungskreis; auch hatte ich es für meine Pflicht gehalten, ihn wieder und wieder zu ermuntern, nach einem solchen Umschau zu

ıalten, wiewohl ich mir der Lücke bewusst war, welche durch sein Ausscheiden in meinem Laboratorium entstehen würde. Es war mehrach von der Habilitation auf einer deutschen Universität die Rede; llein abgesehen davon, dass ihm die Mittel fehlten, um sich längere Zeit als Privatdocent selbständig zu erhalten, hatte er auch keine Freude am Unterricht. Während seines dreijährigen Aufenthaltes in lem Royal College of Chemistry hat er sich kaum jemals in dem Unterrichtslaboratorium blicken lassen. Da fand sich glücklicherweise eine Stellung, welche seinen Wünschen in jeder Beziehung zu entsprechen schien.

Griess hatte in meinem Hause die Bekanntschaft eines Mannes gemacht, dem es beschieden war, einen tiefgreifenden und — sagen wir sofort — einen glückbringenden Einfluss auf den Lebensgang unseres Freundes zu üben. Dieser Mann war Dr. Heinrich Böttinger, und es ist mir eine wahre Freude, dass es mir heute, wenn auch verspätet, vergönnt ist, dem Gedächtnisskranze, den ich dem jüngeren Fachgenossen widme, auch ein Blatt der Erinnerung an einen älteren, leider auch bereits längst dahingeschiedenen Jugendfreund einzuflechten, dem wir, Griess sowohl wie ich selber, zu lebhaftem Dank verpflichtet waren.

Böttinger, geboren am 24. September 1820 in Heilbronn, war ein Studiengenosse von mir, wenn man mit diesem Namen Denjenigen bezeichnen darf, welcher seine Studien beginnt, wenn der Andere die seinigen vollendet. Er war im Jahre 1843 nach Giessen gekommen, zur Zeit, als ich schon im Begriffe stand, nach Bonn überzusiedeln, so dass wir nur noch eine kurze Frist in der Lahnstadt mit einander verlebten. In jener Zeit hatte der Zudrang zu dem Giessener Laboratorium seinen Höhepunkt erreicht, und der etwas spät Eingetroffene war froh gewesen, noch einen Platz in der Will'schen Filiale zu erhalten. Dort wurden damals mit Vorliebe Aschenanalysen ausgeführt, deren Wichtigkeit durch die epochemachenden Arbeiten Liebig's auf dem Gebiete der Agriculturchemie bereits allgemein anerkannt war. Böttinger debutirte daher mit der sorgfältigen Analyse der Asche verschiedener Coniferen, welcher sich später eine sehr dankenswerthe Untersuchung über das Verhalten verschiedener Metalloxyde gegen schweflige Säure und schwefligsaures Ammonium anschloss. Die beiden letztgenannten Verbindungen waren von Berthier als vielfach anwendbare Agentien für Scheidungen in der analytischen Chemie empfohlen worden. Böttinger fand, dass diese Anwendbarkeit eine ausserordentlich beschränkte ist, und zeigte bei dieser Gelegenheit an zahlreichen Beispielen, wie verschieden das Verhalten der Metalloxyde ist, wenn sie allein und wenn sie nebeneinander in einer Lösung auftreten. Ich war mit Böttinger in Giessen

nur selten und flüchtig zusammengetroffen, hatte mich aber gleichwo zu dem frohen, lebensfrischen jungen Manne lebhaft hingezogen gefüh

Es war mir daher von besonderem Interesse, als ich später hört dass auch ihn, fast gleichzeitig mit mir, sein Weg nach de Inselreiche geführt hatte. Auf Liebig's und Will's Empfehlur hatte er eine Stellung als Assistent in dem Laboratorium des D Stenhouse in Glasgow gefunden und war schliesslich als Chemik in der berühmten Brauerei von Mssrs. Allsopp & Sons in Burto on Trent eingetreten. Im Laufe von wenigen Jahren war er dure seine umfangreichen Kenntnisse, durch seine hervorragende praktisch Befähigung, zumal aber auch durch seine unbezwingliche Thatkra als Oberbrauer (*Head brewer*) an die Spitze dieses kolossalen Be triebes gelangt. Mit freudiger Theilnahme hatte ich die eigenthün liche Laufbahn meines Landsmannes verfolgt, aber — seltsa genug — obwohl wir beide schon seit Jahren in dem gastliche Altengland eine Heimstätte gefunden hatten, wir waren einander nich wieder begegnet. Es bedurfte eines absonderlichen Zwischenfalle um uns wieder zusammenzuführen und die an den Ufern der Lah lose geschürzte Beziehung am Strande der Themse zu einem dauernde Freundschaftsbunde zu gestalten.

Im Frühling des Jahres 1852 hatte Payen, Professor de Chemie am *Conservatoire des arts et métiers* in Paris, in einer popu lären Vorlesung die ebenso unvorsichtige wie einfältige Mittheilun gemacht, dass die englischen Brauer die Bitterkeit des *Pale Ale* durc einen Zusatz von Strychnin zu erhöhen pflegten. Diese Angabe ge rieth in ein französisches Journal und von da begreiflich in die englisch Presse, und im Laufe einer Woche gab es von »Landsend bis Joh o'Groat's« kein Blatt oder Blättchen, welches verabsäumt hätte, seine Lesern diese haarsträubende Geschichte aufzutischen. Kaum z glauben, aber unzweifelhaft: es fanden sich in England Leute und i der That recht viele Leute, welche sich durch diesen Blödsinn i Schrecken versetzen liessen. Im Laufe einiger Wochen berichtete die Londoner Bierverleger an die Firma Allsopp & Sons in Burton dass sich der Absatz des Pale Ale merklich vermindert habe. Nu musste Abhülfe geschaffen werden, und so erschien denn eines Morgens Heinrich Böttinger in London, um mit mir zu berathschlagen was in dieser Nothlage zu thun sei. Er hatte den Herren in Burton vorgeschlagen, bei mir anzufragen, ob ich es unternehmen wolle, einen Artikel zu schreiben, welcher die Haltlosigkeit der Beschuldigung des französischen Chemikers nachweisen und das Vertrauen John Bull's in die Reinheit des Burton Ale wieder herstellen werde. Es war mir nicht schwer, meinen Freund zu überzeugen, dass ein solcher von mir geschriebener Artikel der von ihm vertretenen Firma nichts nützen könne, und dass der einzige Mann in England, dessen Name mit

hinreichendem Gewicht in die Waagschale fallen würde, Thomas Graham sei. Letzteren suchte nun Böttinger für die Aufgabe zu gewinnen; dies gelang ihm auch, aber Graham's oft erprobte Freundschaft bestand darauf, dass ich mich an den zu dem Ende auszuführenden Arbeiten betheiligen solle.

Die nunmehr angestellten Versuche, bei denen uns Böttinger auf das Thätigste unterstützte, lehrten nun zunächst, dass einem Bier absichtlich zugesetzte minimale Mengen Strychnin demselben durch Schütteln mit frisch geglühter Thierkohle leicht entzogen, und aus der Kohle durch Kochen mit Alkohol zurückgewonnen werden können. Nachdem auf diese Weise eine einfache und zuverlässige Methode für den Nachweis des Strychnins im Bier festgestellt war, wurden Proben von Allsopp's Pale Ale aus den Kellern zahlreicher Londoner Bierverleger, den sogenannten *Bottlers*, geprüft, und in keinem derselben selbstverständlich eine Spur von Strychnin aufgefunden. Die Firma sorgte begreiflich dafür, dass unser Bericht nicht unter den Scheffel gestellt wurde. Er wurde nicht in Tausenden sondern in Hunderttausenden von Exemplaren abgedruckt und über den ganzen biertrinkenden Erdkreis verbreitet. Was ursprünglich Zurückweisung einer lächerlichen Verdächtigung gewesen war, musste schliesslich als zugkräftige Reclame dienen; man konnte in kein Eisenbahncoupé, in keinen Omnibus, in kein Cab steigen, ohne unsern Bericht angeheftet zu finden. Selbst Liebig interessirte sich für die Sache und hat eine deutsche Uebersetzung des Berichtes in die »Annalen« aufgenommen.[1]) Ja, es fehlte nicht an Solchen, welche behaupteten, dass die Firma Allsopp & Sons aus der dummen Bezichtigung des englischen Pale Ale ein erkleckliches Geschäft gemacht habe. Freund Böttinger aber blieb im Royal College of Chemistry für lange Zeit ein populärer Mann. Er hatte eingedenk der Wahrheit, dass eine Arbeit schneller von Statten geht, wenn man mit dem Material nicht zu geizen braucht, die für unsere Analysen erforderlichen Proben so reichlich bemessen, dass nach Vollendung der Arbeit mehrere Hundert Flaschen des besten Burton Ale übrig geblieben waren, und da Graham, der selten Bier trank, grossmüthig auf seinen Antheil an demselben verzichtete, so waren die *beaux restes* der Untersuchung in mein Laboratorium, wo die Versuche gemacht worden waren, übergegangen. Dass der überdies analytisch geprüfte Biersegen, obwohl er unter dem Verschlusse der Herren Assistenten lag, sehr lange vorgehalten habe, soll nicht behauptet werden.

Die auf chemischem Wege bewerkstelligte Ehrenrettung des Pale Ale hatte aber auch noch andere dauerndere und wichtigere Er-

[1]) Lieb. Ann. LXXXIII, 39.

rungenschaften im Gefolge. In erster Linie brachte sie mich wied mit Heinrich Böttinger in nähere Beziehungen, die sich schne zu einem mit jedem Jahre inniger gestalteten Freundschaftsverhältnis entwickelten. London übt — wie könnte es anders sein? — auf d in der Provinz Wohnenden eine Anziehung aus, der so leicht Keine widersteht. Auch Böttinger kam gern auf einige Tage nach de Metropolis und war dann ein stets gern gesehener Gast in meine Hause. Zu solchen Ausflügen nach London fand sich häufig genu geschäftliche Veranlassung. Die Strychnin-Episode hatte der Chemi in Burton on Trent zu einem Ansehen verholfen, welches ihr bis lang versagt geblieben war.

Bei kleinen Betriebsstörungen, welche sich selbst in der berühmte Allsopp'schen Brauerei von Zeit zu Zeit ereigneten, wurde Böttinge nach London gesandt, um Graham zu consultiren, der dann niemal unterliess, mich in's Schlepptau zu nehmen. Mehr als einmal ware wir so glücklich, im Verein mit Böttinger, welcher, ein scharfe Beobachter, in der Regel die Ursache der Störung bereits erkann hatte, das geeignete Mittel in Vorschlag zu bringen. Aber es kame auch Fälle vor, in denen die von uns vorgeschlagene Behandlun nicht die geringste Abhülfe brachte. Wir erfuhren bei dieser Gelegen heit, wie glücklich eine erfolgreiche Kur dem Arzte über Misserfolg hinweghilft. Das Vertrauen in unsere Kunst war so schnell nich erschüttert. In einer gewissen Periode — ich glaube, es war in de Mitte der 50er Jahre — hatte das Pale Ale eine etwas röthlichere Farb angenommen, als es gewöhnlich besass. Der Unterschied in der Farb war nicht sonderlich auffallend; es bedurfte in der That eines Kenner auges, um denselben wahrzunehmen. Aber, was schlimmer war, auch de Geschmack hatte gelitten. Das Uebel, damals mit dem Namen *Fox desease* bezeichnet, welches sich übrigens auch in anderen Burtoner Brauereien gezeigt hatte, liess allerdings zeitweilig nach; gleichwohl veranlasste es Betriebsstörungen, wie sie in den dortigen Brauereien noch nich vorgekommen waren. Wir wurden natürlich aufgefordert, Abhülfe zu schaffen. Allein alle Versuche, die wir machten, dem Uebel auf die Spur zu kommen, waren vergeblich, und wir konnten uns schliesslich nicht verhehlen, dass wir am Ende unserer Weisheit angekommen waren. Aber Freund Böttinger wusste wieder, wie so oft schon, Rath. Er behauptete grossmüthig, er müsse sich in der Diagnose geirrt haben. Sofort ging uns aber auch die Aufforderung zu, schleunigst nach Burton zu kommen, um an Ort und Stelle Beobachtungen anzustellen. Nicht ohne einige Beklemmungen leisteten wir dieser Aufforderung Folge und reisten, um unsere Vorlesungen nicht zu unterbrechen, während der Pfingsttage nach Burton, wo wir mit grosser Auszeichnung aufgenommen wurden. Ich erinnere mich zumal eines von Hrn. Henry Allsopp auf seinem Landsitze Fore-

mark Hall veranstalteten opulenten Diners, bei welchem wir zu der Ueberzeugung gelangten, dass die Bierbrauerei zu den empfehlenswerthesten chemischen Gewerben zählt. Es wurde uns zwar mitgetheilt, dass diese in der Nähe von Repton, der Hauptstadt des angelsächsischen Königreichs Mercia, gelegene Besitzung nicht Hrn. Allsopp's Eigenthum sei, sondern dass er sie von der Familie Burdett gepachtet habe; gleichwohl war der Habitus seines Haushalts ein so vornehmer, dass man schon damals einer Standeserhöhung entgegensah. Diese ist denn auch, allerdings erst viel später, erfolgt. Im Jahre 1880 wurde Hr. Henry Allsopp Baronet, um zwei Jahre später mit dem Titel Lord Hindlip in die englische Aristokratie aufgenommen zu werden.

Wir durften auch im Uebrigen mit unserer Reise nach Burton zufrieden sein; waren wir aber auch diesmal wieder vom Glücke begünstigt gewesen — denn noch während unseres ebenso angenehmen wie instructiven Aufenthaltes hatte sich eine Verminderung der unliebsamen Rothfärbung gezeigt — ich habe gleichwohl bis auf den heutigen Tag meine Zweifel, ob unsere Rathschläge auch nur den geringsten Antheil an dieser erfreulichen Besserung hatten, welche vielleicht ausschliesslich einer veränderten Beschaffenheit der angewendeten Materialien zuzuschreiben war. Die sehr gefürchtete »Fuchskrankheit« ist indessen später noch mehrmals — fast immer in der Periode, in welcher die Wirkung der Hefe anfängt zu erlahmen — aufgetreten, jetzt aber, wie ich von meinem Freunde Cornelius O'Sullivan höre, schon seit langer Zeit völlig verschwunden. Letzterer glaubt, dass sie durch einen eigenthümlichen »kurzen dicken« Bacillus bedingt gewesen sei, welcher sich in unreifer Gerste entwickelt. Die Bacillenjagd hatte indessen damals noch nicht begonnen. Was nun aber auch die Ursache der Krankheit gewesen sein mag, man schien mit unserem Krankenbesuch vollkommen zufrieden zu sein, wenigstens glaubten wir dies aus dem fürstlichen Honorar schliessen zu sollen, welches uns wenige Tage nach unserer Rückkehr zuging. Aber mehr noch: in Burton begann sich nachgerade ein lebendiges Interesse für das Studium der Chemie zu regen. Die jungen Herren, welche in den dortigen Brauereien — keineswegs nur in der Allsopp'schen — thätig waren, wurden Einer nach dem Anderen nach London gesendet, um sich chemisch auszubilden, eine Aufgabe, die sie sich in der Regel gern gefallen liessen, da ihnen Zeit genug blieb, auch noch anderweitigen Studien nachzugehen. Da Graham keine Schüler annahm, so traten diese Jünger des Gambrinus fast ausnahmslos in das Royal College of Chemistry ein, in welchem während einer Reihe von Jahren die wissensdurstige Jugend von Burton unausgesetzt vertreten war. Auch heute noch freue ich mich, eine stattliche Anzahl von Schülern in angesehenen Stellungen dort zu wissen, unter denen ich zumal meines

ehemaligen Assistenten in London und Berlin, meines jetzige Freundes Cornelius O'Sullivan, bekannt durch seine schöne Versuche über die Kohlenhydrate, mit Vorliebe gedenke.

Die in so glücklicher Weise mit den Biermagnaten an den Ufern de Trent angeknüpften Beziehungen sollten schliesslich noch einen be stimmenden Einfluss auf den Lebensgang unseres Freundes Griess gewinnen. Im Laufe des Jahres 1861 hatte sich der Verkehr mi Burton besonders lebhaft gestaltet. Heinrich Böttinger war z verschiedenen Malen und in der Regel auf etwas längere Zeit i London gewesen. Dort hatte er Griess kennen gelernt. Die zunächst rein wissenschaftliche Berührung zwischen Beiden hatte schnell z einem näheren Umgange geführt, aus welchem sich bald ein Freundschaftsverhältniss inniger Art entfaltete. Böttinger, dessen seltene Arbeitskraft kaum ausreichte, um den Anforderungen, welche der Betrieb der riesigen Brauerei an ihn stellte, Genüge zu leisten, hatte sich schon lange mit dem Gedanken getragen, für die Lösung der zahlreichen in seiner praktischen Thätigkeit fortwährend auftauchenden wissenschaftlichen Fragen einen zuverlässigen Rathgeber zu suchen. In Peter Griess hatte er seinen Mann gefunden. Böttinger besass das unbegrenzte Vertrauen der grossen Firma, in deren Diensten er stand; er hatte daher keine Schwierigkeit, für seinen Freund eine Stellung zu schaffen, in welcher demselben eine für die Interessen des Hauses ebenso erspriessliche als ihn selber befriedigende Wirksamkeit gesichert war. Mit dem Anfange von 1862 war Griess als Chemiker in die Brauerei der Herren Allsopp and Sons in Burton eingetreten.

Die ersten Jahre, welche der Uebersiedelung nach Burton folgten, waren für Griess höchst anstrengende; er hatte sich in ein ihm ganz fremdes Arbeitsgebiet hineinzuleben. Allein diese recht schwere Aufgabe wurde ihm durch die Freundschaft Böttinger's sehr wesentlich erleichtert. Er hätte keinen besseren Lehrmeister in der edlen Kunst des Brauens finden können. Dieser hatte seit Jahren alle Verhältnisse der grossen Burtoner Industrie auf das Eingehendste studirt. Er hatte zumal der so wichtigen Wasserfrage seine volle Aufmerksamkeit geschenkt; der Gypsgehalt des in der Allsopp'schen Brauerei zur Verwendung gelangenden Wassers, ist von ihm unzählige Male bestimmt worden. Die Analyse von Gerste, Malz und Hopfen war Keinem so geläufig wie Böttinger. Aber auch in anderer Beziehung stand er dem Freunde treu zur Seite. Die Bierstudien, welche Griess nach Uebernahme der Burtoner Stellung machen musste, waren nicht eben geeignet, den Forschungen, mit denen er sich in London beschäftigt hatte, Vorschub zu leisten. Sie

urden gleichwohl nicht vollkommen bei Seite gelegt, und es fehlte ıch nicht an Ergebnissen, welche veröffentlicht werden mussten. In en ersten Jahren seines Aufenthaltes in England, während er in dem Laoratorium des College of Chemistry arbeitete, war ich begreiflich genöthigt ewesen, seine Abhandlungen für die Proceedings der Royal Society in's nglische zu übersetzen. Aber auch nach vierjährigem Aufenthalt hatte r sich die Sprache des Landes so wenig angeeignet, dass er nicht im tande war, seine Mittheilungen englisch abzufassen. In dieser Nothage war Freund Böttinger, der das Englische ebenso trefflich schrieb vie sprach, jeder Zeit bereit, für ihn einzuspringen. Abends nachdem lie Last des Tages hinter ihm lag, pflegte sich Böttinger hinzuetzen, um die Abhandlungen von Griess in's Englische zu übertragen, ınd der kleine Sohn des Hauses — heute Director der grossen Farbwerke in Elberfeld und Landtagsabgeordneter für den Kreis Mettnann — hatte — ich weiss es aus seinem eigenen Munde — am ıächsten Morgen die Reinschrift zu machen, welche nach Burlington House geschickt wurde. Man sieht, in dem Böttinger'schen Hause wurde Griess wie ein Glied der Familie betrachtet.

Dieser glücklichen Lebensverhältnisse sollte unser Freund nicht sehr lange theilhaftig bleiben. Nahezu ein Vierteljahrhundert war dahingegangen, seit sich Böttinger in England niedergelassen hatte. Seine Stellung war nachgerade eine ebenso ehrenvolle wie vortheilhafte geworden. Niemand konnte bestreiten, dass er nicht nur sehr wesentlich zur Entfaltung des Braugewerbes in Burton beigetragen, sondern sich auch um die Stadt in hohem Grade verdient gemacht hatte, so dass er bei seinen Mitbürgern in grossem Ansehen stand. Er hatte gleichwohl den Gedanken, in die Heimath zurückzukehren, niemals aufgegeben. Es war ihm gerade so gegangen wie dem Verfasser dieser Skizze. Auch er hatte den schönsten Theil seines Lebens in dem gastlichen Lande zugebracht und dort mehr gefunden als ihm, aller Wahrscheinlichkeit nach, seine Heimath gewährt haben würde. Und doch, als die Aufforderung an ihn herantrat, nach Deutschland zurückzukehren, um eine doch noch erst zu gestaltende Stellung gegen eine bereits festbegründete einzutauschen, und obwohl die innigsten Freundschaftsbeziehungen ihn festzuhalten schienen, vermochte er nicht der Versuchung zu widerstehen. Als er von der langjährigen, liebgewonnenen Thätigkeit Abschied nahm, hatten sich seine Freunde in England zu einem solennen Farewell-Dinner geeinigt. Auch Böttinger und Griess hatten den weiten Weg von Burton nicht gescheut. Als man am späten Abend Abschied nahm, sagte Böttinger zu dem Verfasser: »Mein Entschluss ist jetzt gefasst: sobald ich meine Verhältnisse in Burton geordnet habe, folge ich Dir nach Deutschland.«

Der Entschluss gelangte früher zur Ausführung, als Böttinger damals vielleicht gedacht haben mochte. Mit dem Jahre 1866 beginnt

eine neue Aera in der Geschichte unseres Vaterlandes. Die Entscheidu auf den böhmischen Schlachtfeldern übte ihren Einfluss bis in d entferntesten Lande, in welchen Deutsche lebten. Man witter die Morgenluft eines neu anbrechenden Tages, und wir geh wohl nicht fehl, wenn wir annehmen, dass die politischen Ereignis Böttinger's Entschluss beschleunigt haben. Thatsache ist, dass im Jahre 1866 nach Deutschland zurückkehrte. Der Wegzug sein Freundes von Burton war für Griess ein schwerer Schlag, welch ein lang andauerndes Gefühl der Isolirung im Gefolge hatt Zwar wollte man sich ohne Unterbrechung schreiben, allein was i selbst der regelmässigste Briefwechsel im Vergleich mit dem lebe digen persönlichen Verkehr? Auch fühlte Griess schon bald da Bedürfniss, wieder mit seinem Freunde zusammenzutreffen. Sie vera redeten eine Zusammenkunft in Stuttgart, welche, wenn ich nicht irr schon im Herbste des Jahres 1867 stattfand. Ich selber habe Böttinge in Deutschland nicht mehr wiedergesehen, und da ich an dieser Stell von dem trefflichen Manne Abschied nehmen muss, so will ich, wa mir über die wenigen Jahre, die ihm noch beschieden waren, bekann geworden ist, hier kurz berichten. Böttinger war zunächst nac Freiburg i. B. übergesiedelt, wo er, nach langer Unterbrechung, wiede chemische und physikalische Vorlesungen hörte und gleichzeitig mi seinem alten Studiengenossen Professor von Babo in dem Universitäts laboratorium arbeitete. In Freiburg blieb er ein Jahr, um von dort sein Schritte nach Würzburg zu lenken. Böttinger, welcher, obwohl inmitte des praktischen englischen Lebens stehend, unablässig bemüht gewese war, die hervorragenden Erscheinungen auf dem Gebiete der vaterlän dischen Literatur zu verfolgen, hatte mit grossem Interesse die Schriften vo Friedrich Theodor Vischer gelesen. Gerade um jene Zeit (1866) hatte der berühmte Aesthetiker, welcher seit Auflösung des Rumpfparlaments in der Schweiz gelebt, einen Ruf nach Stuttgart angenommen. Unabhängig wie er war, beschloss Böttinger seinen Wohnsitz auf ein Jahr nach Cannstadt zu verlegen, um Vischer's Vorlesungen an dem württembergischen Polytechnicum zu hören. Während des Aufenthalts in Cannstadt traf ihn ein schweres Schicksal: der Tod entriss ihm seine theure Gattin, in welcher auch Griess eine treue sorgsame Freundin verlor. Böttinger zögerte nicht, zu der in allen Wechselfällen treubleibenden Trostspenderin Arbeit seine Zuflucht zu nehmen. Er siedelte mit seiner kleinen Familie — einem Sohne und einer Tochter — nach München über, wo er sich in Erlenmeyer's Laboratorium wieder wissenschaftlich beschäftigte. Allein Böttinger hatte zu lange eine grosse gewerbliche Wirksamkeit geübt, um sich in seinem Alter bereits — er zählte nicht mehr als 49 Jahre — auf dem Gebiete der reinen Wissenschaft völlig befriedigt zu fühlen. Er beschloss seine frühere Thätigkeit wiederaufzunehmen. Eine treff-

iche Gelegenheit hierzu bot der Erwerb einer kleinen Brauerei, des sogenannten Hofbräuhauses in Würzburg, zu dessen Entfaltung er nunmehr seinen Wohnsitz an den Main verlegte. Dort durfte er hoffen, den reichen Schatz seiner in England gesammelten Erfahrungen auf vaterländischem Boden verwerthen zu können. Mitten in der Ausführung des grossartig angelegten Planes ereilte ihn ein früher und fast plötzlicher Tod. Seine Kinder waren noch in München geblieben, und der zärtliche Vater hatte es sich nicht versagen wollen, das Weihnachtsfest mit ihnen dort zu feiern. Er begab sich nach München, gegen den entschiedenen Rath der Seinigen, denn die Cholera wüthete in der Isarstadt. Schon wenige Tage nach Neujahr reiste er wieder zurück; allein er hatte den Keim der Krankheit in sich aufgenommen, welche am Tage nach seiner Rückkehr zum Ausbruch gelangte und ihn am 6. Januar 1872 dahinraffte. In Würzburg hat er seine letzte Ruhestätte gefunden.

Aber es ist hohe Zeit, dass wir wieder zu unserem vereinsamt in Burton gebliebenen Freunde Peter Griess zurückkehren.

Solange Böttinger in Burton lebte, hatte Griess seine Erholung in dem Umgang mit der Familie desselben und in der wissenschaftlichen Forschung gefunden. Nunmehr war er ausschliesslich auf die letztere angewiesen. In der That stammt denn auch aus jenen Jahren eine ganze Reihe von schönen Arbeiten, unter denen ich nur die mit seinem Freunde Heinrich Caro gemeinschaftlich ausgeführten, nur erst fragmentarisch bekannt gewordenen Untersuchungen über explosive Diazobenzolchromate und über das Triamidoazobenzol als Bestandtheil des Phenylenbrauns nennen will. Diese Vereinsamung konnte in dessen keine dauernde bleiben; es entstanden neue gesellige Beziehungen, unter denen uns zumal die mit dem Hause des Dr. Mason, eines in Burton hochangesehenen Arztes, interessiren, da unser Freund in dieser Familie seine Lebensgefährtin finden sollte. Am 22. September 1869 vermählte sich der nunmehr im vierzigsten Jahre Stehende mit Miss Louisa Anna, der liebenswürdigen Tochter des genannten Arztes. Dieser Ehe sind vier Kinder entsprossen, zunächst zwei Söhne, dann zwei Töchter. Leider war Frau Griess keine kräftige Natur; sie bedurfte schon frühzeitig der sorglichsten Pflege, so dass sich ein geselliges Leben, wie man es in dem Hause eines Mannes von der heiteren Gemüthsanlage unseres Freundes wohl hätte erwarten dürfen, nicht entfalten konnte. Später hatte sich der Krankheitszustand in so hohem Grade gesteigert, dass die arme Frau Jahre lang das Haus, Monate lang sogar das Bett nicht verlassen konnte, so dass die freie Bewegung des Gatten, der ihr die ganze von seiner geschäftlichen Thätigkeit nicht in Anspruch genommene

Zeit liebevoll widmete, vollständig gehemmt war. Daher ist es da auch gekommen, dass Griess viel seltener, als er gewünscht hätte, i Stande gewesen ist, sein Vaterland wieder zu besuchen. Es hatte sch seine Schwierigkeit, die Familie für einen kurzen Sommeraufenthalt a der Küste in Bewegung zu setzen.

»Griess lebte«, so schreibt mir Dr. O'Sullivan, »in vol ständiger Zurückgezogenheit. Als Junggeselle hatte er eine Wohnun in der Stadt innegehabt. Bald nach seiner Verheirathung bezog e ein Haus in Stapenhill, einem stromaufwärts am Trent etwa zw englische Meilen im Osten von Burton gelegenen Dorfe. Von do kam er täglich, in der Regel zu Fuss, nach der Stadt. Um 11 Uh pünktlich war er in seinem Laboratorium, wo er den ganzen Ta bis 5 oder 6 Uhr blieb, wenn nicht ausnahmliche Verhältnisse ih früher heimriefen. Den Rückweg legte er gewöhnlich im Wagen zurück

Wir hatten uns damals in Burton zu einem Dinner-Club vereinigt welcher sich monatlich einmal und zwar der Reihe nach bei den Mitgliedern versammelte. Dieser Club hiess »Bacteria«, ein Name, welche die Zusammensetzung unserer Gesellschaft hinreichend kennzeichnet. Gries war ein höchst beliebtes Mitglied des Bacteria-Clubs, dessen Zusammenkünfte er durch heitere Laune und gute Kameradschaft in glücklicher Weise zu beleben verstand. Durch irgend eine — ich weiss nicht mehr welche — Ursache, war eine Reihe von Zusammenkünften ausgefallen, und als sie nach einiger Zeit mit verdoppeltem Eifer wieder aufgenommen wurden, konnte Griess, in der Pflege seiner Frau und der Erziehung der Kinder völlig aufgehend, nicht überredet werden, sich von Neuem an denselben zu betheiligen.

Ich erinnere mich kaum eines Mannes, der sich geringere Erholung gegönnt hätte. Die Jagd, der Fischfang, ein Nachmittagsausflug zu Wagen, zu Pferd, zu Fuss, oder was es sonst noch für Körperbewegung giebt, welche das Herz erfreut und die Gesundheit kräftigt, hatten für Griess keinen Reiz; auch das Vergnügen, welches eine Parthie Whist gewährt, war ihm völlig unbekannt. Dagegen hatte er seine Freude an der edlen Blumenzucht. Er verstand es meisterhaft, seinen Garten fast während des ganzen Jahres in vollem Blüthenschmuck zu erhalten. Auch versäumte er fast niemals Morgens, ehe er nach der Stadt ging, der Pflege seiner Blumen kurze Zeit zu widmen.«

Griess hat über ein Vierteljahrhundert im Dienste der grossen Allsopp'schen Brauerei gestanden und ist, mit einer kurzen Unterbrechung während des Hochsommers, täglich sechs bis sieben Stunden lang in dem Laboratorium derselben thätig gewesen. Da er nun selber mehrfach mittheilt, dass ihm diese geschäftliche Thätigkeit nur wenig Zeit für seine Lieblingsbeschäftigung übrig gelassen habe, so muss ein grosser Theil seiner Kraft für die Lösung zymochemischer Probleme

ingesetzt gewesen sein. Nun lässt sich allerdings nicht verkennen, ass die Beantwortung der chemischen Fragen, welche täglich in inem so kolossalen Betriebe auftauchen, eine grosse Summe von eit in Anspruch nehmen mussten. Gleichwohl kann man kaum ezweifeln, dass sich einem so scharfen Beobachter wie Griess, rotz der täglichen Arbeitsbürde, welche auf seinen Schultern lastete, Einblicke in das Wesen der Gährungsprocesse erschlossen haben müssen, uf deren Kenntniss die Wissenschaft ein Anrecht besitzt. Indessen at unser Freund mit Ausnahme einer kurzen, gemeinschaftlich mit G. Harrow veröffentlichten Notiz über das Vorkommen von Cholin m Hopfen, niemals etwas über den Brauprocess verlauten lassen. Dies erklärt sich aber einfach durch den Umstand, dass Griess vertragsmässig gebunden war, sich jeder Veröffentlichung über Bierbrauerei zu enthalten. Im Hinblick auf diese Sachlage schien es mir nicht unwahrscheinlich, dass sich in dem Archive der Brauerei Aufzeichnungen von Griess befänden, welche ohne irgend eine Beeinträchtigung der geschäftlichen Interessen der Firma veröffentlicht werden könnten. Ich schrieb deshalb in dieser allerdings etwas heiklen Angelegenheit an Lord Hindlip. Auf diesen Brief erhielt ich nach einigen Wochen eine Zuschrift von Hrn. A. Maxwell Tod, dem gegenwärtigen Geschäftsführer der Allsopp'schen Brauerei, welcher mir mittheilte, dass Lord Hindlip nicht mehr in irgend welcher Beziehung zu derselben stehe, dass aber mein Brief dem Nachfolger von Griess, Hrn. Dr. G. Harrow, vorgelegt worden sei. Derselbe habe jedoch erklärt, dass ihm nur einige vereinzelte Angaben über wissenschaftliches Brauen (*details of scientific brewing*) zugegangen seien. Hätte er mehr gefunden, so würde ihn seine Freundschaft und Hochachtung für Griess längst veranlasst haben, das Gefundene der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Wie die Dinge liegen, dürfen wir uns leider nicht verhehlen, dass wir dem Namen unseres Freundes in der Literatur eines Wissenschaftsgebietes, dem er, wie wir wissen, einen grossen Theil seiner Lebensarbeit gewidmet hat, kaum begegnen werden. Um so mehr erfreut uns die Anerkennung, ja Bewunderung, welche die Forschungen von Griess auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Chemie allseitig gefunden haben. Kein Lehrbuch der organischen Chemie, wie kurz gefasst immer, welches denselben nicht ein besonderes Capitel widmete, keine Vorlesung, welche die Ergebnisse derselben nicht ausführlich darlegte, kein Laboratorium, in welchem die von ihm aufgefundenen Reactionen nicht alltäglich und nach den verschiedensten Richtungen hin Verwerthung fänden! Diese Arbeiten, über welche im Vorstehenden bereits kurze Andeutungen enthalten sind, wird der zweite Theil dieser Skizze in ihrer Betheiligung an dem allgemeinen Fortschritte der Wissenschaft, der dritte endlich in ihrem Einflusse

auf die moderne Entwickelung der Industrie eingehend beleucht Hier sei nur schon bemerkt, dass sie uns in Griess einen Wahrheit ihrer selbst wegen suchenden, scharfsinnigen Denker, ein mit eiserner Beharrlichkeit ausgerüsteten, glücklichen Experimenta erkennen lassen, alle Eigenschaften in sich vereinigend, welche d Forscher befähigen, in die Schatzkammer des Unbekannten ein dringen, um die Welt mit ungeahnten Reichthümern zu beschenke

Ist die Welt ihm dafür hinreichend dankbar gewesen? Ich fürcht diese Frage muss verneinend beantwortet werden. Immerhin soll nic unerwähnt bleiben, dass sich Griess auch manches äusseren Zeiche der Anerkennung zu erfreuen gehabt hat. Er war Mitglied der Roy Society, er gehörte der Englischen und der Deutschen chemischen Gesel schaft an, der ersteren auch einmal als Vicepräsident, der letzteren wiede holt als Vorstandsmitglied. Auch an der *Society of Chemical Industry* w er betheiligt; er war endlich einer der Gründer des *Institute of Ch mistry*. Eine Auszeichnung, welche ihn mit freudigem Stolze erfüllt war seine Ernennung zum Ehrendoctor Seitens der philosophische Facultät in München, welcher damals Prof. v. Baeyer als Deka vorstand. Sie erfolgte gleichzeitig mit derjenigen seines Freunde Heinrich Caro gelegentlich der fünfzigjährigen Jubelfeier der Ge sellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte im Jahre 1877, welche beide Freunde beiwohnten. Die Motivirung für Beide lautete:

Propter eximia de Chemia organica merita atque ad memorian quinquagesimi naturae scrutatorum conventus conservandam.

Noch erübrigt es, den Versuch zu machen, ein Bild von dem Charakter des Mannes zu entwerfen, den wir auf seinem Lebensgang begleitet haben. Auf, man darf wohl sagen, schwankender Grundlage, unter wenig versprechenden Umständen, welche einen Augenblick sogar fast bedenklich erscheinen konnten, sahen wir eine durchaus selbständige Natur sich entwickeln von bewundernswerther Thatkraft, von unbeugsamem Gerechtigkeitssinn, einen Feind jeder Halbheit, jeder Unwahrheit, eine Natur, welche sich ihren eigenen Weg suchte und ihren eigenen Weg fand, — in vielleicht rauher Schale einen echten Kern!

Ein schöner Zug in dem Charakter von Griess ist das Gefühl der Dankbarkeit, mit dem er sich jedes Dienstes, der ihm erwiesen wird, erinnert. Dass diese Dankbarkeit in erster Linie seinem Vater gegenüber zum Ausdruck gelangt, versteht sich von selbst. Nachdem die Marburger Schulden bezahlt sind, wandern die ersten Ersparnisse nach Kirchhosbach, und Griess ist glücklich, dass das rasch gesteigerte Gehalt in Burton ihn schon nach verhältnissmässig kurzer

Zeit in den Stand setzt, die veräusserten Aecker zurückzukaufen und die auf den übrigen lastenden Hypotheken einzulösen. Vater Griess hat in der That die Freude gehabt, das Gütchen, an dem sein Herz nun einmal hing, ungemindert wieder in demselben Zustande bewirthschaften zu können, in welchem er es vor der kostspieligen Marburger Studienzeit des Sohnes besessen hatte. Aber Griess gedachte auch vieler anderer Kirchhosbacher, welche dem heranwachsenden Knaben Liebes erzeigt hatten. Er wäre so gern einem Jeden wieder dienstfreundlich gewesen! Jedenfalls liess er viele Jahre lang um Weihnachten Brod und Fleisch unter die ärmeren Bewohner des Dörfchens vertheilen, und damit diese Wohlthat nicht mit seinem Leben erlösche, überwies er schon vor zwanzig Jahren der Kirche des Ortes ein Capital, dessen Zinsen alljährlich zur Unterstützung Hülfsbedürftiger verwendet werden.

Dem Verfasser dieser Skizze ist Einsicht in zahlreiche Briefe gestattet worden, welche Griess an Freunde in Deutschland geschrieben hat; auf jedem Blatte spiegelt sich die edle, ächt menschliche Denkungsweise des Schreibenden wieder. Einen über viele Jahre sich erstreckenden Briefwechsel hat Griess zumal mit seinem Universitätsfreunde Professor R. Schmitt in Dresden gepflogen. In den meisten dieser Briefe werden allerdings zunächst wissenschaftliche Fragen erörtert. Aber am Anfang und am Schlusse der Briefe, ja gelegentlich mitten in der Discussion chemischer Probleme finden wir Aeusserungen, welche wir, um den Briefsteller zu charakterisiren, am liebsten wörtlich citiren möchten.

Auf den wissenschaftlichen Theil dieser Correspondenz kann hier begreiflich nicht näher eingegangen werden; allein wir erfahren doch mit lebhaftem Interesse, einen wie grossen Antheil Professor Schmitt, dem es ja ganz eigentlich vergönnt war, den jungen Griess auf den rechten Weg zu führen, auch an den späteren Erfolgen seines Freundes gehabt hat. Ohne chemische Hülfe nnd mit geschäftlichen Aufgaben überbürdet, hatte Griess in Burton nicht mehr die Zeit, die zahlreichen von ihm entdeckten Körper selber zu analysiren. Sie wanderten daher wohlverpackt von den Ufern des Trent nach der Elbestadt, um unter den Auspicien von Freund Schmitt verbrannt zu werden, und wir fühlen lebhaft die Genugthuung des Entdeckers mit, wenn die von Dresden zurückkehrenden Zahlen mit der Theorie stimmten. Auch aus diesen Briefen muthet uns wieder wohlthuend das Gefühl der Dankbarkeit an, welches Griess seinem Freunde gegenüber bekundet. Die Bitten hören nicht auf, dass er ihn in England besuchen möge, und er ist trostlos, dass alle diese Einladungen vergeblich bleiben, und dass selbst die Ströme köstlichen Burtoner »Stoffs«, welche sich in den Keller seines Freundes ergiessen, ohne die gewünschte Wirkung bleiben. »Wesshalb«, ruft er

in einem nicht sehr lange vor seinem Tode geschriebenen Bri verzweiflungsvoll aus, »kommst Du nicht endlich einmal mit Deir lieben Frau nach England herüber? Der Mensch sollte doch nic sterben, ohne dieses schöne Land mit seinen Herrlichkeiten geseh zu haben. Du könntest bei mir wohnen, so lange Du wolltest, u von hier aus alle möglichen Ausflüge machen.«

Aus den Briefen erhalten wir auch erwünschte Einblicke sein Familienleben. Die kranke Frau ist jahrelang Gegenstand sein liebevollen Sorge. Dagegen dürfen sich beide Eltern des fröhlich Gedeihens der Kinder freuen. Der ältere Sohn, Philip Henry, hör wir, besucht Epsom College in der Nähe von London; er zeigt gros Anlagen für alte Sprachen und hat eben dem beglückten Vater mi getheilt, dass er einen Schulpreis von 15 Pfund gewonnen habe; de jüngere, William Mason, besucht eine Schule in Weston super Mar einer Stadt an der Küste von Somersetshire. Die beiden Töchte Catharine Elisabeth und Mary Ottilie befinden sich ir väterlichen Hause. »Unsere Mädchen«, schreibt Griess, »sin in den Augen der Eltern wahre Perlen«. Auch der trefflichen Er zieherin derselben, des Fräulein M. Blappert, wird mehrfach ir Dankbarkeit gedacht. Auf die Mittheilungen aus Stapenhill folger begreiflich Erkundigungen nach seinen Hessischen Freunden, ins besondere nach dem kleinen Pathenkinde, dessen Photographie wiederholt erbeten wird.

Mehr als einmal in diesen Briefen vergleicht Griess die beneidenswerthe Stellung seines Freundes in Deutschland mit der seinigen in England. Bei solchen Gelegenheiten erhalten wir mehrfach ganz erwünschte Aufschlüsse über seine Burtoner Lebensverhältnisse. »Wer kann sich Schöneres denken«, schreibt er, »als eine stetige Beschäftigung mit der Wissenschaft und das Leben in einer so schönen Stadt wie Dresden, sowie den steten Umgang mit Leuten gleichen Strebens. Ich möchte wissen, was Du wohl sagen würdest, wenn Du an meiner Stelle wärest. In einem fremden Lande zu wohnen, mit dessen Bestrebungen und Wünschen man niemals tiefgefühlte Sympathie haben kann, und die immerwährende Beschäftigung mit Bier und zwar in einer Stadt, die sonst so wenig wie möglich bietet, ist gerade nichts besonders Beneidenswerthes. Ausserdem solltest Du bedenken, dass ich mir die Zeit für meine wissenschaftlichen Arbeiten gewissermaassen zu stehlen habe und keinerlei Assistentenhülfe dafür besitze.«

Solche Vergleiche zwischen englischen und deutschen Verhältnissen finden sich wiederholt, sie fallen stets zu Gunsten der letzteren aus. Ja, es will uns bedünken, dass dieses warme Gefühl für alles Deutsche unseren Freund gelegentlich doch auch zu einer nicht völlig gerechten Beurtheilung des englischen Lebens verleitet. Jedenfalls stehen manche Ansichten, die er ausspricht, keineswegs im Einklang mit den Auf-

ssungen, welche der Verfasser dieser Skizze während der vielen Jahre eines Aufenthaltes in England gewonnen hat. Fast ergötzlich ist es u hören, wie Griess über die sogenannten *athletic sports* der Engländer lenkt. »Man beklagt«, schreibt er an seinen Freund, »dass das Turnen n manchen deutschen Schulen übertrieben werde. Da solltest Du rst einmal sehen, womit sich die Herren Jungen in den englischen Schulen beschäftigen. Allerdings turnen dieselben nur wenig, aber iele von ihren Spielen — denen sie fast den ganzen Tag obliegen — vie z. B. *Football*, sind wahrhaft schreckenerregend mit anzusehen; uch kommen sehr viel Unglücksfälle dabei vor. Der Engländer aber nacht sich nichts daraus, sondern sagt, dass solche Gefahr nöthig sei, m muthige und unternehmende Männer zu bilden. Das ist ganz wahr, vorausgesetzt, dass man dieses Bildungsprincip überlebt.« Diese etwas pessimistische Anschauung wird indessen einigermaassen verständlich, wenn wir erfahren, dass der jüngere von den Söhnen kurz vorher auf der Schule bei einer solchen Gelegenheit den Arm gebrochen hatte.

Dass in einem Manne, dem sich die Poesie des englischen Lebens doch nicht in ihrem vollen Umfang erschlossen zu haben scheint, der Gedanke nach Deutschland zurückzukehren, mehrfach aufgetaucht sei, nimmt uns nicht Wunder. Auch ist dieser Gedanke öfters Gegenstand der Erörterung, ja der ernstlichen Verhandlung mit seinen Freunden gewesen. Am 31. März 1883 schreibt Griess an seinen Freund Heinrich Caro: »Sie waren so freundlich mich zu befragen, ob ich geneigt sei, eine Stelle in Ihrem grossartigen Geschäfte anzunehmen. Ich bin Ihnen natürlich dankbar für dieses freundschaftliche Anerbieten, glaube jedoch kaum, dass ich der rechte Mann für einen derartigen Posten sein würde. Bedenken Sie nur, lieber Herr Caro, dass ich nach und nach ein alter Kerl werde, und obwohl ich auch, Gott sei Dank, bis jetzt noch kein Abnehmen meiner Arbeitskraft verspüre, so kann es doch nicht mehr so sehr lange dauern, bis ich mich ebenfalls in die Rumpelkammer zurückzuziehen habe; dass aber Ihre Firma nicht geneigt sein kann, für ein so altes Stück Möbel noch einen anständigen Preis zu bezahlen, versteht sich wohl von selbst.« Und nachdem diese Bedenken von Caro alsbald in der liberalsten Weise beseitigt worden sind, schreibt er gleichwohl schon nach wenigen Tagen (April 10.), »wie gerne würde ich sofort gierig zugreifen, wenn mich nicht meine Familienverhältnisse und eigenthümliche Beziehungen in England etwas zaghaft machten«. Die Verhandlungen werden gleichwohl noch nicht abgebrochen und kommen erst im nächsten Jahre zu einem definitiven Abschlusse.

»Sie können sich kaum denken«, schreibt er, »wie schwer es mir geworden ist, diesen Vorschlag abzulehnen, denn nichts wäre mir lieber gewesen, als unter Ihrer Direction mich in einer Richtung thätig zu zeigen, für welche ich schon längere Zeit eine grosse Vor-

liebe gehabt habe. Leider gestatten es meine eigenthümlich Familienverhältnisse nicht, mir diese Freude zu gewähren.«

Zwei Jahre später hat ihn irgend eine Veranlassung, — welc ist aus den mir vorliegenden Briefen nicht ersichtlich — von Neu auf den Gedanken einer Rückkehr nach Deutschland gebracht. Laufe des Jahres 1886 schreibt er an Professor Schmitt: »An Aufgabe meiner Stelle kann ich leider jetzt noch nicht denken, da i noch arbeitsfähig bin und nicht gern auf mein sehr anständiges Geh verzichten möchte. Allerdings könnte ich wohl auch jetzt schon einige maassen comfortabel in Deutschland von meinen Ersparnissen lebe allein was soll ich dort mit meinen Jungen anfangen, die fast sch zu alt sind, um sie noch zu guten Deutschen umzubilden, und der einflussreiche Verwandte sich alle hier befinden. Das ist immer d Missgeschick, dass die in der Fremde erzogenen Kinder der Deutsch der alten Heimath verloren gehen.«

Derselbe Brief enthält eine Notiz, die insofern von Interesse is als sie uns eine Idee von dem Umfange der Brauerei giebt, für welc Griess thätig war.

»Unser Geschäft«, schreibt er, »ist im vergangenen Monat i eine Actiengesellschaft umgewandelt worden. Die Verkaufssumme be trug nicht weniger als 3300000 Pfund Sterling oder 66 Millione Mark. Die Zeichnung auf Actien belief sich auf 100 Millionen Pfun Sterling oder 2000 Millionen Mark; natürlich konnte nur eine gan geringe Zahl der Zeichner befriedigt werden.«

Dass Griess nicht auch kleine Schwachheiten gehabt habe, We könnte es bezweifeln? aber sie waren harmloser Art und unschwe zu ertragen. Ja sie konnten für den Umstehenden gelegentlich soga ergötzlich werden, da er oft nicht wusste, ob die Kundgebunge derselben ernstlich oder im Scherz gemeint seien.

Griess hatte recht erhebliche Schwierigkeiten gefunden, sich das Englische anzueignen. Man hörte stets den deutschen Accent. Der Verfasser weiss aus eigener Erfahrung, wie schwer es ist, eine andere Sprache vollständig in sich aufzunehmen. Nach fünfjährigem Aufenthalt in England glaubte er alle Schwierigkeiten überwunden zu haben, nach zehn Jahren wusste er, in welcher Täuschung er befangen gewesen war, und nach zwanzig Jahren hatte er den Ehrgeiz, das Englische vollständig beherrschen zu lernen, aufgegeben. Unserem Freunde Griess mag es ähnlich gegangen sein, allein in dem Maasse, wie er an dem Englischen verzweifelte, hielt er an dem Deutschen fest. Er war emsig bemüht, in seinem Deutsch keine englische Wendung aufkommen zu lassen. Jedes fremde Wort war ihm zuwider. Indessen soll nicht behauptet werden, dass er die Klippe der Fremdwörter stets

glücklich umschifft habe. Jedenfalls war er ein Mann nach dem Herzen unseres Stephaner. Sein Widerwille gegen Fremdwörter kam öfters in fast komischer Weise zum Ausdruck. Wehe dem Gastwirthe, der dem in Deutschland Reisenden »*bougies*« auf die Rechnung setzte! Die Rechnung wurde nicht eher bezahlt, als bis eine andere geschrieben war, in welcher sich die »*bougies*« in Kerzen verwandelt hatten. Auch der Verfasser dieser Skizze hat einmal das Missgeschick gehabt, diese schwache Seite seines Freundes zu berühren. Vielfach in Frankreich und mit Franzosen verkehrend, hatte er am Schlusse einer Abhandlung sich eine französische Wendung zu Schulden kommen lassen. Er hatte nämlich gesagt: »Ich danke Hrn. X. für die treffliche Hülfe, welche er mir bei meinen Versuchen hat leisten wollen.« Die Strafe folgte auf dem Fusse. In einem der nächsten Hefte der »Berichte« (XV, 2201), lässt sich Griess folgendermaassen vernehmen: »Schliesslich bleibt mir noch die angenehme Pflicht, Hrn. Dr. E. Fuchs, welcher einige auf diese Abhandlung sich beziehende Analysen für mich hat ausführen wollen, und dieses auch wirklich gethan hat, meinen verbindlichsten Dank für die mir bewiesene Güte auszusprechen.«

* * *

Wir nahen dem Abschlusse dieses wohlausgefüllten Lebens. Griess hat das grosse Glück gehabt, in voller Rüstung von dem Schauplatz abzutreten. Der Sommer 1888 war gekommen; Griess stand auf der Schwelle seines 60sten Jahres und, obschon er den Tod seiner am 19. Juli 1886 ihm vorangegangenen Gattin keineswegs verwunden hatte, gleichwohl in der Vollkraft des körperlichen und geistigen Könnens, welches ihm noch auf Jahrzehende gesichert schien. Niemand hätte ahnen können, dass diesem freudig Schaffenden, von dessen Arbeitsgebiet noch so viele fast unbetretene Seitenpfade sich abzweigten, die Tage bereits gezählt waren.

Griess pflegte im Laufe des August und September des Oefteren nach dem Continent zu gehen; in der Regel aber begab er sich mit seiner Familie auf einige Wochen an das Gestade des Meeres. In diesem Jahre hatte man das geschützt gelegene Bournemouth an der Küste von Hampshire als Sommeraufenthalt gewählt. Griess hatte in Gemeinschaft mit seinem Freunde Harrow gerade noch zwei kleine Arbeiten vollendet, und beide — die eine: »Zur Kenntniss des Hexamethylentetramins«, die andere: »Einwirkung des Acetessigesters auf das Hexamethylentetramin« für die »Berichte« redigirt. Sie sind am 15. August bei uns eingelaufen und in dem Ferienhefte des Jahres 1888 veröffentlicht. Gegen Mitte des Monats setzte sich die Gesellschaft, Griess mit seinen vier Kindern und

mit Frl. M. Blappert, der langjährigen Erzieherin derselben, in Bev gung. Schon hatte man vierzehn angenehme Tage in Bournemo verlebt und begann bereits den wohlthätigen Einfluss der Seeluft spüren. So war der 29. August herangekommen. An diesem Ta fühlte sich der ältere Sohn Philip unwohl. Man schickte zum Ar der eine leichte Lungenentzündung erkannte. Die geeigneten Mitt wurden sofort verordnet, und der Vater, der sehr beunruhigt schie sorgte mit der Erzieherin für unausgesetzte Pflege. Auch wollte den Sohn in der Nacht nicht allein lassen und legte sich daher u ausgekleidet auf ein Bett neben den Kranken nieder. Dieser b merkte, dass sein Vater sich unruhig hin- und herwarf und mehrma tief Athem holte, ehe er einschlief. Auch der Knabe konnte nicl sofort den Schlaf finden; er holte sich ein Buch, welches er bei'ı Lesen an den neben ihm Liegenden anlehnte. Als die Erzieheri früh' am Morgen in's Zimmer trat, lag der Knabe in einem gesunde Schlummer: Der Vater war eingeschlafen, um nicht wieder zu er wachen. Der Arzt, der unmittelbar gerufen wurde, erkannte, das der Tod schon vor Stunden durch einen Schlagfluss herbeigeführ worden war.

Man hat das Blatt nicht der Erde vertraut, auf welche es gefaller war. Die irdische Hülle unseres Freundes ist von Bournemouth nach Burton übergeführt worden. Dort in dem Erbbegräbnisse seines Schwiegervaters hat man ihn neben der vorangegangenen Gattin gebettet. Eine Nische an der gothischen Spitzsäule trägt die einfache Inschrift:

JOHAN PETER GRIESS

BORN AT

KIRCHHOSBACH, HESSE CASSEL

SEPTEMBER 6TH 1829

DIED AT BOURNEMOUTH

AUGUST 30TH 1888

Ist der so plötzlich Abberufene ohne irgend welche Todesahnung aus dem Leben geschieden? Diese Frage ist von den Freunden mehrfach erörtert worden. Er hatte allerdings ein Testament gemacht, und unter seinen Papieren ist überdies das folgende Memorandum (ohne Datum) aufgefunden worden:

All my scientific papers to be handed over to Prof. H. E. Armstrong and Prof. R. Schmitt[1]*, Dresden, Saxony, Germany, for publication in English and German (Liebig's Annalen) at my expense.*
P. Griess.

Auch in dem Briefwechsel mit Professor Schmitt kommen nicht selten tellen vor, welche — zumal solche aus den letzten Jahren — auf as Ziel anspielen, auf welches wir Alle lossteuern. Ich glaube gleichohl nicht, dass Griess an einen frühen Tod gedacht hat, zumal nicht dem Sommer, in welchem er nach Bournemouth ging. Die Freunde issen, dass sich seine Pläne noch über viele Jahre hinaus erstreckten. r wollte in England bleiben, bis die Erziehung der Kinder vollendet i; dann gedachte er nach seinem Vaterlande zurückzukehren, das leine Dörfchen am Fusse des Meissner wieder aufzusuchen, wo er der Schmiede seines Vaters gespielt hatte, auf dessen Kirchhof ine Eltern ruhen, — sich dort eine Heimstätte zu gründen und den bend des Lebens ausschliesslich den Lieblingsforschungen zu widen, welche er unter der Sonnengluth des Mittags nur in vereinzelten er Tagesarbeit abgerungenen Stunden verfolgen konnte, — dies die räume, welche der unvergessliche Mann oft und gern geträumt hat!

* * *

Im Vorstehenden ist versucht worden, den Lebensgang des lannes zu schildern, dessen Gedächtniss diese Blätter gewidmet sind.

Aus den bescheidensten Verhältnissen, unter wenig günstigen Bedingungen, nicht ohne Noth und Kampf hat sich unter unseren Augen ine edle Persönlichkeit entfaltet, deren Andenken die Freunde treuen Sinnes festhalten, deren Bild, belehrend und ermuthigend, das Interesse aber auch weiterer Kreise beansprucht. Und dieses Interesse vird sich zur lebhaften Theilnahme steigern, wenn wir im weitern Verlaufe dieser Skizze auch mit dem Forscher und Erfinder bekannt geworden sein werden, wenn uns bei einer Umschau in dem Wunderbau der organischen Chemie, wenn uns bei einer Wanderung durch lie weitgedehnten Werkstätten der tinctorialen Industrien wieder und wieder der Name Peter Griess volltönend entgegenklingt.

[1] Nach einer Mittheilung des Hrn. Mason an den Unterzeichneten hat Prof. Armstrong persönlich in Burton den Griess'schen wissenschaftlichen Nachlass und die dazu gehörigen Präparate in Empfang genommen. Auf meine Veranlassung wendete sich Prof. Volhard, als Redacteur des Annalen, an Hrn. Armstrong mit der Bitte, ihm die übernommenen Griess'schen Manuscripte zum Zweck der Veröffentlichung zu übersenden. Es kam jedoch die Antwort aus England, der Nachlass enthielte nichts wesentlich Neues.
R. Schmitt.

A. W. v. Hofmann.

II.

Unter den wissenschaftlichen Arbeiten von Peter Griess ste in erster Linie die Entdeckung und die eingehende Erforschung d aromatischen Diazoverbindungen. Diese von Kekulé[1]) mit volle Rechte als bewunderungswürdig bezeichneten Untersuchungen beginn im Jahre 1858 und haben Griess mit kurzen Unterbrechungen b zum Ende seines Lebens beschäftigt. Sie geben ein glänzendes Zeu niss von der aussergewöhnlichen experimentellen Begabung ihres U hebers und das Aufsehen, welches die ersten Mittheilungen übe die eigenthümliche Körperklasse vor 30 Jahren erregten, ist volla gerechtfertigt worden durch die grossen Dienste, welche die Kenntnis derselben für den Ausbau der aromatischen Gruppe inzwischen ge leistet hat.

Die grundlegenden Versuche sind in 4 grossen Abhandlungen be schrieben, welche von 1860—1866 in den Annalen der Chemie un Pharmacie unter dem Titel: »Ueber eine neue Klasse organische Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist erschienen.

Eine vortreffliche, systematisch geordnete Zusammenstellung de Resultate brachte zuerst das Lehrbuch von Kekulé, welchem wi bekanntlich die jetzt allgemein angenommene Theorie der Diazoverbindungen verdanken. Und seitdem sind die Reactionen von Griess so sehr zum Allgemeingut geworden, dass ihre Aufzählung als überflüssige Mühe erscheinen dürfte. Aber für denjenigen, welcher die Entwickelung dieser denkwürdigen Arbeit verfolgen will, haben die Originalabhandlungen an Interesse nicht verloren; denn sie gewähren uns den Einblick in die Art und Weise, wie Griess auf einem ganz neuen Gebiete mit feinster Beobachtung den rechten Pfad findet und von complicirten Erscheinungen allmählich zur Erkenntniss der einfachen Vorgänge gelangt.

Seitdem Piria in der salpetrigen Säure ein Mittel gefunden hatte, die Amidogruppe durch Hydroxyl zu ersetzen, war diese Reaction auch in der aromatischen Gruppe öfters schon benutzt worden.

---

[1]) Lehrbuch: Benzolderivate Seite 213.

Hunt und A. W. von Hofmann hatten aus dem Anilin das Phenol dargestellt und Gerland hatte die Verwandlung der Amidobenzoësäure in Oxybenzoësäure kennen gelehrt. Die gleiche Absicht mag wohl Griess verfolgt haben, als er die Pikraminsäure (Amidodinitrophenol) der Wirkung der salpetrigen Säure unterwarf [1]).

Aber die Unlöslichkeit der Substanz in Wasser zwang ihn, in alkoholischer Lösung zu arbeiten. Unter diesen Bedingungen blieb die gewöhnliche Entwicklung von Stickstoff aus und statt des erwarteten Oxydinitrophenols erhielt er ein stickstoffreiches Product $C_6H_2N_4O_5$, das Diazodinitrophenol, welchem man nach dem Vorgang von Kekulé die Formel $C_6H_2(NO_2)_2\left\langle\begin{matrix} N \\ O \end{matrix}\right\rangle N$ giebt.

Dieselbe ist nur in einem Punkte verschieden von der Ansicht, welche Griess über die Constitution des Körpers äussert.

Er erklärt die Bildung desselben durch die Gleichung:

$$C_6\left\{\begin{matrix} OH \\ (NO_2)_2 \\ NH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. + HNO_2 = C_6\left\{\begin{matrix} OH \\ (NO_2)_2 \\ N_2 \\ H \end{matrix}\right. + H_2O$$ [2])

und fährt dann fort: »In Rücksicht darauf, dass derselbe vollständig den Typus des Phenols bewahrt und namentlich wegen der eigenthümlichen Form, in welcher die Hälfte des Stickstoffs in ihm enthalten ist, gebe ich demselben in Ermangelung eines besseren den Namen Diazodinitrophenol.«

In diesem kurzen Passus hat Griess, der kein Freund von längeren theoretischen Betrachtungen ist, seine Anschauung über die Diazoverbindungen präcisirt und wenn wir ihn an derselben hartnäckig bis zum Beginn des letzten Decenniums festhalten sehen, nachdem längst die Formeln von Kekulé allgemein angenommen waren, so lohnt es sich wohl, die Gründe zu analysiren, welche ihn ursprünglich dazu geführt haben.

Die Verbindung hat »den Typus des Phenols bewahrt,« enthält mithin nach seiner Meinung das unveränderte Hydroxyl. Lässt man diesen Schluss gelten, so bleibt nur die Annahme übrig, dass die beiden Stickstoffatome der Diazogruppe zwei Wasserstoffatome des Benzolkerns ersetzen. Eine Bestätigung dieser Ansicht findet Griess in der Verwandlung, welche die Diazoverbindung beim gelinden Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Kaliumcarbonat erfährt. Sie verliert dabei die Hälfte ihres Stickstoffs; an dessen Stelle treten zwei

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 106, 123 und 113, 201.

[2]) Die von Griess gebrauchte ältere Notation ist hier durch die moderne ersetzt.

Wasserstoffe und es entsteht Dinitrophenol, während gleichzeitig Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird. Bedenkt man, dass zu jener Z die Theorie der Benzolverbindungen noch nicht existirte und dass Meinungen über die Valenz der Elemente noch stark auseinan gingen, so kann man nicht leugnen, dass die Formulirung von Grie der einfachste Ausdruck der Thatsachen war. Dass er sich spä nicht entschliessen konnte, die ihm lieb gewordene Anschauung a zugeben, und immer wieder neue thatsächliche Gründe dafür auf finden sucht, ist wohl begreiflich.

Dieselben Erscheinungen, wie bei der Pikraminsäure, wurden l dem Amidonitrophenol und dem Amidonitrochlorphenol beobachtet.

Von den Derivaten des Phenols wandte Griess sich zunäch zur Amidobenzoësäure[1]). Man könnte fragen, warum er nicht glei die neuen Reactionen auf die einfachste aromatische Amidoverbindun das Anilin übertragen hat. Darüber fehlt in seinen Abhandlung jede Andeutung; wie denn überhaupt Griess gewohnt ist, die R sultate seiner Studien in der einfachsten Form darzustellen, ohne d experimentellen Schwierigkeiten oder der leitenden Gedanken E wähnung zu thun. Man wird aber kaum fehlgehen mit der Annahm dass zumeist äussere Umstände ihn hier bestimmt haben.

Das Anilin war damals noch ein schwer zugängliches Materi und seine Diazoverbindung ist im Vergleich zu den vorhererwähnte Producten eine sehr empfindliche Substanz, deren Auffindung scho eine Reihe von praktischen Erfahrungen voraussetzte. Für die Er werbung der letzteren bot die Amidobenzoesäure die beste Gelegenheit Durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die alkoholische Lösung derselben gewann Griess zunächst die recht beständige Diazoamido verbindung, deren Zusammensetzung er durch die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_3 . N_2 . COOH \\ C_6H_4 . NH_2 . COOH \end{matrix}$$

ausdrückte.

Dasselbe Resultat gab die Anwendung des Aethyl- und Amylnitrits, welche hier zum ersten Male an Stelle der salpetrigen Säure zur Bereitung der Diazokörper benutzt werden. Dass das Carboxyl der Amidobenzoësäure bei der Reaction unbetheiligt ist, wird durch das analoge Verhalten des Aethyläthers bewiesen.

An der Diazoamidobenzoësäure werden zunächst einige der später so fruchtbar gewordenen Zersetzungen der Diazokörper studirt. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt die Verbindung in Amidobenzoësäure, Chlorbenzoësäure und Stickstoff und durch die quantitative Bestimmung des letzteren kann der Verlauf der Reaction auf einfache Weise controllirt werden. Aehnlich wirken Brom- und Jodwasserstoff; freies

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 117 '1.

Jod erzeugt Jodoxybenzoësäure; starke Salpetersäure liefert die damals noch unbekannte Trinitrooxybenzoësäure. Endlich wird die Diazoverbindung durch überschüssige salpetrige Säure in warmer alkoholischer Lösung völlig in Stickstoff und Benzoësäure aufgelöst.

Dass diese Reactionen auch für die anderen aromatischen Amidosäuren gelten, zeigt Griess an der Amidoanis- und Amidotoluylsäure.

Etwas anders verhält sich die Anthranilsäure, denn hier entsteht statt der Diazoamidoverbindung eine complicirtere Substanz, $C_{14}H_9N_5O_7$, welcher man jetzt die Formel

$$COOH . C_6H_4 - N = N . COO - C_6H_4 - N = N . NO_3$$

zu geben pflegt.

Die Art, wie Griess mit einer kleiner Quantität ihre Zusammensetzung ermittelt, ist bezeichnend für seine Arbeitsmethode. Er spaltet dieselbe durch Kochen mit Wasser und erhält dabei Salicylsäure, Salpetersäure und Stickstoff. Die Producte der Reaction werden quantitativ bestimmt und daraus die Zersetzungsgleichung:

$$C_{14}H_9N_5O_7 + 2H_2O = 2C_7H_6O_3 + HNO_3 + 2N_2$$

abgeleitet.

Dieser Versuch bildet den Uebergang zu den einfachen Diazosalzen, von welchen zuerst die Nitrate der Diazobenzoësäure und des Diazobenzamids gewonnen werden.

Dann erst wendet Griess sich zu den Derivaten des Anilins[1]).

Auch hier beginnt er mit der Diazoamidoverbindung. Dieselbe entsteht unter den gleichen Bedingungen wie das Derivat der Benzoësäure beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung des Anilins und zeigt selbst den Charakter einer schwachen Base. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt sie in Anilin, Phenol und Stickstoff, eine Reaction, welche im Wesentlichen der Spaltung der Diazoamidobenzoësäure entspricht.

Ungleich interessanter ist die Wirkung des Broms in ätherischer und der salpetrigen Säure in alkoholischer Lösung. Durch beide wird das Diazoamidobenzol gespalten und es resultiren die Salze des Diazobenzols, welche auf diesem Wege zuerst gewonnen werden.

Im einen Falle erfolgt die Spaltung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5 . N_3H . C_6H_5} + 6Br = \underset{\text{Diazobenzolbromid}}{C_6H_5 . N_2 . Br}$$

$$+ \underset{\text{Tribromanilin}}{C_6H_2 . Br_3 . NH_2} + 2HBr,$$

im zweiten nach dem Schema:

$$C_6H_5 . N_3H . C_6H_5 + HNO_2 + 2HNO_3 = 2C_6H_5 . N_2 . NO_3 + 2H_2O.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 121, 257.

Auf weitem Umwege ist Griess endlich zum Diazobenzol gelan und nun sehen wir ihn mit staunenswerther Sorgfalt und Energie d Entdeckung nach allen Richtungen ausbeuten. Die vierte und b deutendste Abhandlung[1]) »Ueber eine neue Klasse . . .«, welche vi Jahre später erschien, ist der Beschreibung dieser merkwürdigen Su stanz und ihrer zahlreichen Metamorphosen gewidmet.

Während das freie Anilin durch salpetrige Säure zunächst in D azoamidobenzol verwandelt wird, liefern seine Salze direct die en sprechenden Verbindungen des Diazobenzols.

Von letzteren ist das Nitrat am leichtesten zu isoliren und wir deshalb für die meisten Versuche benutzt. Schon durch seine äussere Eigenschaften zählt das Salz zu den interessanteren Präparaten de Chemie, denn es ist ein Explosivstoff ersten Ranges; und wenn auch die Hoffnung, dass es darum praktische Verwerthung finden werde nicht in Erfüllung gegangen ist, so liegt das wohl nur an der geringer Haltbarkeit und allzu grossen Gefährlichkeit. Aus ähnlichen Gründen scheint das später von Griess und Caro[2]) für den gleichen Zweck vorgeschlagene Chromat keinen Eingang in die Sprengtechnik gefunden zu haben.

Aus dem Diazobenzolnitrat gewann Griess das krystallisirte Sulfat, Chlorplatinat, Aurochlorat und viele Jahre später[3]) die Salze der Ferricyanwasserstoffsäure, Nitroprussidwasserstoffsäure, sowie eine Verbindung mit Zinnchlorid.

Zur Bereitung des krystallisirten Bromids zersetzte er, wie schon erwähnt, das Diazoamidobenzol in ätherischer Lösung durch Brom. Bemerkenswerth ist seine Fähigkeit, ein Molekül Brom zu addiren, wodurch das Diazobenzolperbromid $C_6H_5 . N_2Br_3$ entsteht. Beim Zusammentreffen mit Ammoniak verliert das Letztere alles Brom; an seine Stelle tritt ein drittes Stickstoffatom und es resultirt der merkwürdigste Körper der Gruppe, das Diazobenzolimid. Dieser Name ist der correcte Ausdruck für die ursprüngliche Ansicht von Griess über die Constitution der Verbindung. Nachdem aber die von Kekulé vorgeschlagene Formel: $C_6H_5 . N\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$ durch die Entstehung der Substanz aus dem Phenylnitrosohydrazin als richtig erkannt war, scheint Griess selbst die Bezeichnung als unzutreffend angesehen zu haben; denn er hat später[4]) für analoge Körper z. B.

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{N_3} \quad \text{und} \quad C_6H_4{<}^{N_3}_{N_3}$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 39.

[2]) Jahresbericht für 1867, 915.

[3]) Diese Berichte XII, 2119 und XVIII, 965.

[4]) Diese Berichte XXI, 1559.

e Namen Amidotriazobenzol, beziehungsweise Ditriazobenzol vorgeblagen. Im Vergleich zu den einfachen Diazoverbindungen ist das iazobenzolimid trotz seines hohen Stickstoffgehaltes auffallend beändig; noch merkwürdiger erscheint seine Indifferenz gegen Säuren; ir lernen daraus, dass die Atomgruppe $\left.\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right> N$ — keine basischen igenschaften mehr besitzt und man hätte durch diese Thatsachen ılbwegs vorbereitet sein können für die interessante Beobachtung on Curtius[1]), dass die dem Diazobenzolimid entsprechende Stickasserstoffverbindung N_3H eine starke Säure ist.

Im Gegensatze zu dem Anilin ist das Diazobenzol nicht allein ase, sondern zugleich Säure; denn es bildet Metallsalze, von welchen riess die Kalium- und Silberverbindung ausführlicher untersucht at. Nach dem Vorgang von Kekulé giebt man denselben die ormeln $C_6H_5 . N = NOK$ und $C_6H_5 . N = NOAG$.

Allerdings hat Griess ihre Zusammensetzung nur aus dem [etallgehalt abgeleitet und durch die neueste Mittheilung von Curtius[2]) ber den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt dieser Präparate ist die lichtigkeit jener Formeln zweifelhaft geworden.

Noch unsicherer ist die Zusammensetzung des Diazobenzols, von elchem bis jetzt eine Analyse nicht ausgeführt wurde.

Wäre das möglich gewesen, so hätte wohl Griess an der Formel $C_6H_4N_2$, welche aus der Zusammensetzung der Salze abgeleitet werden onnte, nicht so lange festgehalten.

Die Kenntniss des Diazobenzols brachte zunächst die völlige Auflärung der älteren Beobachtungen über die Bildung und Zersetzung ler Diazoamidoverbindungen. Dieselben entstehen auf einfache Weise, wenn die Salze des Diazobenzols mit Anilin oder anderen aromaischen Aminen zusammentreffen, und nach diesem Verfahren hat Griess Diazoamidoverbindungen der verschiedensten Art combinirt. Ebenso leicht verständlich wird die Zersetzung dieser Körper durch heisse Mineralsäuren. Sie zerfallen dabei zunächst in die Componenten und die regenerirte Diazoverbindung erleidet dann unter dem Einfluss des Wassers oder der Säuren eine weitere Veränderung, wobei die Stickstoffgruppe abgelöst wird. Diese Vorgänge werden natürlich viel einfacher, wenn von vornherein die Diazoverbindung selbst zur Verwendung kommt.

Griess begnügt sich aber nicht damit, die älteren Erfahrungen, welche er bei der Diazoamidobenzoësäure, dem Diazoamidobenzol und dem Diazodinitrophenol gesammelt hat, auf das Diazobenzol zu über-

[1]) Diese Berichte XXIII, 3023.

[2]) Diese Berichte XXIII, 3035.

tragen. Er prüft vielmehr das Verhalten des Letzteren gegen Mehrzahl der gebräuchlichen Agentien.

Durch Kochen mit Wasser werden die Salze des Diazobenzol Säure, Stickstoff und Phenol zu spalten. Bei Anwendung des Nit entstehen dabei durch die secundäre Wirkung der Salpetersäure Ni derivate des Phenols.

Wird das Wasser durch Alkohol ersetzt, so wirkt derselbe gle zeitig als Reductionsmittel; und neben wenig Phenol wird vorwieg Benzol gebildet.

Bei Gegenwart von starker Salpetersäure entsteht Di- oder T nitrophenol, während concentrirte Schwefelsäure die später von Kek als Phenoldisulfosäure erkannte sogenannte Disulfophenylensäure zeugt.

Durch Schwefelwasserstoff endlich wird neben Anilin und A moniak ein flüchtiges schwefelhaltiges Oel gebildet, welches spä von Graebe und Mann[1]) als Phenylsulfid charakterisirt wur Ebenso wie Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefel lassen sich ferr die Halogene an Stelle der Diazogruppe in das Benzol einführen; a leichtesten gelingt das mit dem Jod; denn es genügt Diazobenzol kalter Lösung mit Jodwasserstoff zusammen zu bringen, um Jo benzol zu gewinnen.

Die gleiche Reaction lässt sich in einigen Fällen mit starker Sal säure oder Bromwasserstoffsäure ausführen; so wird die Diazobenzo säure durch dieselben beim Kochen in die entsprechende Haloge benzoësäure verwandelt[2]).

Beim Diazobenzol selbst führt allerdings das Verfahren nicht zu gewünschten Ziele. Aber für Griess ist es ein Leichtes, die exper mentalen Bedingungen so zu ändern, dass auch hier die Substitutio des Halogens erfolgt.

Chlorbenzol gewinnt er durch trockene Destillation des Diazo benzolchloroplatinats mit Soda und Brombenzol auf die gleiche Ar oder durch Kochen des Perbromids mit Alkohol.

Erst in neuerer Zeit ist es dann bekanntlich Sandmeyer[3]) ge lungen, durch einen neuen Kunstgriff, durch Zusatz von Cuprosalzen die Reaction auch in wässeriger Lösung mit den beiden Säuren auszuführen.

Complicirter sind die Zersetzungen, welche das Diazobenzol unter dem Einfluss von Basen erleidet. Beim Kochen mit verdünnnter wässeriger Kalilauge liefert es neben Stickstoff ein amorphes Product $C_{24}H_{18}N_2O$, dessen Constitution bis jetzt nicht aufgeklärt ist; kommt

[1]) Diese Berichte XV, 1683.

[2]) Diese Berichte XVIII, 960.

[3]) Diese Berichte XVII, 1633, 2650.

lkoholische Lauge zur Verwendung, so entstehen ausserdem noch Benzol und Diphenyl.

Die Wirkung des Ammoniaks ist im Wesentlichen die gleiche; nur in concentrirter Lösung wurde als Nebenproduct eine sehr explosive Verbindung $C_{12}H_{13}N_5O$ erhalten.

Sonderbarerweise verläuft die Spaltung durch Baryumcarbonat in ganz anderem Sinne. Nur ein Theil des Diazobenzols wird dabei in Phenol verwandelt und dieses vereinigt sich dann mit dem unveränderten gebliebenen Reste. So entstehen zwei Producte, welche Griess als Phenol-Diazobenzol und Phenol-Bidiazobenzol bezeichnet.

Beide unterscheiden sich von den Diazoverbindungen durch grössere Beständigkeit; wir wissen jetzt, dass sie die Azogruppe enthalten und die ersten Repräsentanten der für die moderne Farbentechnik so wichtigen Oxyazoverbindungen sind.

Aber auch diese Erkenntniss verdanken wir späteren Versucheu von Griess. 1870 zeigte er, dass das Phenol-Diazobenzol identisch ist mit dem Oxyazobenzol, welches aus der Sulfosäure des Azobenzols durch schmelzendes Alkali entsteht[1]) und 6 Jahre später lehrte er die Bereitung des Phenolbidiazobenzols aus Oxyazobenzol und Diazobenzol[2]).

Wesentlich verschieden von den Reactionen des Diazobenzols sind die Metamorphosen des Diazobenzolimids. Durch heisse concentrirte Salzsäure wird dasselbe in Stickstoff und Parachloranilin und dementsprechend durch Schwefelsäure in Stickstoff und Paraamidophenol gespalten[3]). Beachtenswerth ist ferner die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs, wodurch es geradezu in Anilin und Ammoniak aufgelöst wird. Dieser Versuch beweist, dass Griess nicht versäumt hat, das Verhalten der Diazokörper gegen reducirende Agentien zu prüfen; wenn er darüber keinerlei weitere Mittheilungen macht, so ist der Grund dafür leicht einzusehen. Negative Resultate finden sich in den Publicationen von Griess äusserst selten und die Behandlung der Diazokörper mit den gewöhnlichen Reductionsmitteln führt zu Erscheinungen, welche noch bis heute nicht aufgeklärt sind. Es bedurfte besonders günstiger Bedingungen, um die Stickstoffgruppe zu erhalten und die aromatischen Hydrazine zu gewinnen.

Die bisher besprochenen Versuche fallen zum grössten Theil in die Jahre 1858 bis 1866. Wie schon mehrmals bemerkt, ist Griess jedoch in späterer Zeit häufig zum selben Thema zurückgekehrt.

Aus einer Reihe kleinerer Abhandlungen, welche meist den Titel: »Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen« tragen, mögen folgende Beobachtungen angeführt worden.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 208.

[2]) Diese Berichte IX, 627.

[3]) Diese Berichte XIX, 313.

Benzidin und α-Naphtylamin liefern normale Diazoverbindung, aus welchen durch Kochen mit Wasser das noch unbekannte Diphe und α-Naphtol erhalten werden[1]).

Ebenso verhält sich die Amidohippursäure, welche in Dia Oxy- und Jodverbindung[2]) verwandelt wird, und ferner das Ami benzonitril, welches auf dem gleichem Wege in Cyanphenol üb geführt werden kann[3]).

Eine eigenthümliche Veränderung erfährt das Diazobenzol dur Ferrocyankalium[4]); neben anderen Producten entsteht dabei eine Ba $C_{18}H_{14}N_2$, welche vor Kurzem von Locher als Benzolazodiphen $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . C_6H_5$ erkannt wurde[5]).

Die übliche Anschauung über die Constitution und Bildung d Diazoamidoverbindungen führte zu dem Schlusse, dass aus Diazobenz und Bromanilin einerseits und aus Diazobrombenzol und Anilin a dererseits zwei isomere Verbindungen

$$C_6H_5 . N{=}N{-}NH . C_6H_4Br$$
$$C_6H_5 . NH{-}N{=}N . C_6H_4 . Br$$

entstehen sollten. Nach den Beobachtungen von Griess[6]) sind di Producte aber identisch, eine Thatsache, welche öfters zu theoretische Betrachtungen über die Constitution der Diazoamidogruppe Veran anlassung gegeben hat.

Eine neue Untersuchung der verschiedenen Diazobenzoësäuren führte Griess zur Auffindung von eigenthümlich zusammengesetzten Salzen.[7]) Aus dem normalen Nitrat entsteht durch blosses Umkrystallisiren bei der Orthoverbindung ein Halbnitrat und ebenso liefert das Sulfat der Metasäure ein $^2/_5$-Sulfat. Er giebt den beiden Salzen die Formeln:

$$2(C_7H_4N_2O_2),\ HNO_3 \text{ und } 5(C_7H_4N_2O_2),\ 2SH_2O_4$$

und glaubt in der Existenz derselben einen directen Beweis für die Unrichtigkeit der Kekulé'schen Diazobenzolformel gefunden zu haben. Seine Ansicht ist nicht durchgedrungen; sie wurde nicht einmal öffentlich discutirt und Griess scheint später die mangelnde Beweiskraft seiner Beobachtungen selbst eingesehen zu haben. In der That können

[1]) Jahresbericht 1862, 342.
[2]) Diese Berichte I, 190.
[3]) Diese Berichte II, 370 und VIII, 859.
[4]) Diese Berichte IX, 132.
[5]) Diese Berichte XXI, 911.
[6]) Diese Berichte VII, 1618.
[7]) Diese Berichte IX, 1653.

ne Substanzen ohne Schwierigkeit als Verbindungen der normalen

ılze mit dem Anhydrid der Diazobenzoësäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N = N \\ COO \end{matrix}\right\rangle$

ıfgefasst werden.

Nach der Entdeckung der einfachen Diazokörper lag es nahe, ıch das Verhalten der aromatischen Diamine gegen salpetrige Säure ı prüfen. Die ersten derartigen Versuche rühren allerdings nicht on Griess her, aber er hat sich später in eingehender Weise an er Erforschung der betreffenden Producte betheiligt. Bekanntlich ist ie Wirkung der salpetrigen Säure, je nach der Stellung der beiden midogruppen, verschieden. Bei den Orthoverbindungen tritt nur ein Iolekül der Säure in Reaction und greift in beide Amidogruppen ein, obei der Atomcomplex $= N_3H$ entsteht. Nachdem A. W. Hofmann[1]) ie erste Verbindung dieser Art aus dem Nitrophenylendiamin geonnen hatte, studirte Griess[2]) die gleiche Reaction bei zwei von ım entdeckten Diamidobenzoësäuren, bis endlich der einfachste Reräsentant der Klasse von Ladenburg aus dem Orthophenylendiamin largestellt wurde. Ueber die Constitution dieser Körper sind verchiedene Ansichten geäussert worden, aber den besten Ausdruck

scheint doch Griess in der Formel $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}\right\rangle NH$ und dem Namen

Azimidoverbindung gefunden zu haben.[3])

Ganz anders verhält sich das Metaphenylendiamin. Nach den Beobachtungen von Hollemann[4]) liefert dasselbe beim Zusammentreffen mit salpetriger Säure eine violette oder braune amorphe Substanz, deren Eigenschaften zu weiterer Untersuchung nicht gerade einluden. Den Versuchen von Griess und Caro[5]) blieb es vorbehalten, den Vorgang aufzuklären. Wir verdanken denselben die Kenntniss des Triamidoazobenzols.

Durch einen Kunstgriff gelang es Griess später auch eine Diazoverbindung des Metaphenylendiamins zu gewinnen.[6]) An Stelle der Base benutzte er die Phenylenoxaminsäure, $C_6H_4<\begin{matrix} NH . CO . COOH \\ NH_2 \end{matrix}$, in welcher die eine Amidogruppe gegen die salpetrige Säure geschützt ist. Die zweite lässt sich nun ohne Schwierigkeit diazotiren. Aus dem Diazochlorid, $C_6H_4<\begin{matrix} NH . CO . COOH \\ N = N Cl \end{matrix}$, wurde einerseits durch

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 249.

[2]) Diese Berichte V, 200.

[3]) Diese Berichte XV, 1878.

[4]) Zeitschrift für Chemie 1865, 557.

[5]) Zeitschrift für Chemie 1867, 278.

[6]) Diese Berichte XVIII, 963.

Reduction und Abspaltung der Oxalsäure das Metaamidophen- hydrazin, $C_6H_4<{NH_2 \atop NH . NH_2}$, und andererseits das Amidodiazobenz- imid, $C_6H_4<{NH_2 \atop N_2}$, dargestellt. Letzteres kann von Neuem diazoti werden und so gelangt Griess nach bekannten Reactionen schliessli zu der Verbindung, $C_6H_4<{N_3 \atop N_3}$, welche er Ditriazobenzol nennt.[1]) Unt geeigneten Bedingungen kann endlich das Metaphenylendiamin auc direct in die Doppeldiazoverbindung, $C_6H_4<{N=N . Cl \atop N=N . Cl}$, übergefüh werden.[2])

Mit geringerer Mühe wurden dieselben Resultate beim Para phenylendiamin erhalten. Je nach den Bedingungen entsteht hier de einfache[3]) oder der doppelte[4]) Diazokörper.

Zuweilen üben die Diazoverbindungen die gleiche Wirkung au wie die salpetrige Säure. So entsteht beim Zusammentreffen vor Diazobenzolsulfosäure und Anilin durch Austausch von einem Stick- stoffatom Diazobenzol und Sulfanilsäure;[5]) ferner wird die Hydrazin- benzoësäure durch Diazobenzol in Diazobenzoësäureimid verwandelt.[6])

Es wäre zu verwundern, wenn Griess im Laufe seiner ausge- dehnten Versuche nicht auch die alkylirten Aniline in den Kreis der- selben gezogen hätte.

In der That enthält bereits eine der älteren Abhandlungen die Angabe, dass das Aethylanilin durch salpetrige Säure ebenfalls in Diazobenzol verwandelt werde.[7])

Aber der Versuch war offenbar mit einem anilinhaltigen Präparat ausgeführt. Bei der Wiederholung[8]) desselben mit besserem Material fand Griess acht Jahre nachher, dass dabei das Nitrosamin, $C_6H_5 . N(C_2H_5)-NO$, ein Analogon des von Genther entdeckten Diäthylnitrosamins, entsteht.

Die im Vorhergehenden zusammengestellten Versuche von Griess sind eine so erschöpfende Studie der aromatischen Diazokörper, dass anderen Forschern wenig zu thun übrig blieb. Seine Methoden sind nur in einzelnen Fällen modificirt und verbessert worden; meist wurden

[1]) Diese Berichte XXI, 1561.
[2]) Diese Berichte XIX, 317.
[3]) Diese Berichte XVII, 607.
[4]) Diese Berichte XIX, 319.
[5]) Diese Berichte XV, 2184.
[6]) Diese Berichte IX, 1659.
[7]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 90.
[8]) Diese Berichte VII, 218.

jedoch in unveränderter Form und mit grossem Erfolge für den
ısbau der aromatischen Gruppe benutzt.

Die Ersetzung der Amidogruppe durch Wasserstoff, Hydroxyl
er Halogen ist der Weg für die Bereitung zahlloser Benzolderivate
worden. In ganz hervorragender Weise haben diese Reactionen zur
sung der sogenannten Stellungsfragen beigetragen und endlich ist
mit ihrer Hülfe gelungen, die Constitution mancher complicirteren
omatischen Substanzen, unter welchen nur das Rosanilin, die Rosol-
ure und das Chrysanilin genannt werden mögen, aufzuklären.

Fügt man dazu noch die umfassenden Versuche von Griess über
Verwandlung der Diazo- in die Azoverbindungen, welche die
ühende Industrie der Azofarben in's Leben gerufen und deren
hilderung Herr Caro übernommen hat, so lässt sich wohl sagen,
ss kaum eine andere Experimental-Untersuchung einen grösseren
nfluss auf die Entwicklung der aromatischen Chemie ausübte.

Aber auch für andere Gebiete, insbesondere für die chemische
nalyse, ist seine Arbeit fruchtbar geworden. In der Bildung ein-
lner Azofarben fand Griess eine vortreffliche Reaction zur Er-
nnung der salpetrigen Säure. Er brachte für diesen Zweck zuerst
e (1. 3. 5) Diamidobenzoësäure[1]), dann das Metaphenylendiamin[2])
ıd schliesslich ein Gemisch von Sulfanilsäure und α-Naphtylamin[3])
Vorschlag.

Das letzte Reagens übertrifft in Wirklichkeit alle sonst bekannten
ittel durch Sicherheit und Schärfe.[4]) Mit Hülfe desselben zeigte
riess, dass der normale Urin keine salpetrige Säure enthält, dass
agegen die von Schönbein aufgestellte und von Meissner be-
rittene Behauptung über die Anwesenheit der Säure im Speichel
chtig ist. Der Versuch gelingt so leicht und gewährt einen so über-
aschenden Anblick, dass er in jeder Experimental-Vorlesung über
norganische, organische oder analytische Chemie angestellt zu werden
erdient.

Auf dem gleichen Princip beruht die Verwendung der Paradiazo-
enzolsulfosäure zum Nachweis organischer Stoffe im Wasser.[5]) Ist
lasselbe durch Spuren von thierischem Harn oder von den Abfall-
vässern des menschlichen Haushaltes und der Industrie verunreinigt,
o erscheint eine charakteristische Färbung, welche Griess ebenfalls
lurch die Bildung von Azoverbindungen erklärt. Allem Anscheine
ıach ist auch diese Reaction so scharf, dass sie die Aufmerksamkeit
les analytischen Chemikers beanspruchen darf.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 333.

[2]) Diese Berichte XI, 624.

[3]) Diese Berichte XII, 426.

[4]) Vergl. Tiemann und Gärtner, Untersuchung des Wassers S. 38.

[5]) Diese Berichte XXI, 1830.

Die dauernde Beschäftigung mit den Diazoverbindungen hat Grie nicht gehindert, sein Interesse gleichzeitig anderen Problemen der a matischen Chemie zu widmen.

Vor Allem nahm er regen Antheil an den vielverzweigten Expe mental-Untersuchungen über die Isomerie der Substitutionsproducte c Benzols, welche vor 2 Decennien eine grosse Anzahl von Arbei kräften beschäftigen und erst mit den gleichzeitig von Körner u Griess angegebenen Methoden der sog. Ortsbestimmung 1874 i Wesentlichen zum Abschluss gelangten.

Um die Stellung der drei Phenylendiamine[1]) zu ermitteln, zeig Griess, dass 4 isomere Dinitro- und 2 davon unabhängige Diamid benzoësäuren existiren, welche sämmtlich in Phenylendiamine überg führt werden können. Da nur eine von diesen sechs Verbindung das Diamin von Schmelzpunkte 140° liefert, so ist dasselbe als Par verbindung (1.4) zu betrachten.

Für die Base vom Schmp. 99°, welche nur aus den beiden Diamid benzoësäuren entsteht, ergiebt sich die Orthostellung und für das Di min vom Schmp. 63°, welche aus den übrigen 3 Dinitrosäuren erhalte werden kann, bleibt nur die Metastellung übrig.

Durch diese Beweisführung war der mehrjährige Streit über di Formulirung der Diamidobenzole und der zahlreichen damit durc Uebergänge verknüpften aromatischen Substanzen endgültig beigelegt

Die Thatsachen, welche Griess bei jener Betrachtung benutzte sind zum grösseren Theil von ihm selbst aufgefunden worden.

So zeigte er, dass die *o*-Nitrobenzoësäure, welche nach seiner Beobachtung am besten durch Nitriren der Benzoësäure dargestell wird[2]), bei der Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure drei verschiedene Dinitrosäuren[3]) liefert, von welchen zwei bis dahin unbekannt waren.

Eine Ergänzung dieser Resultate gab die eingehende Untersuchung der *m*-Uramidobenzoësäure $COOH . C_6H_4 . NH . CO . NH_2$.

Denn durch Nitrirung derselben gewann er 3 isomere Mononitro-, ferner 3 Dinitroderivate und endlich 3 Diamidobenzoësäuren[4]). Unter den letzteren waren 2 neue Verbindungen, deren trockene Destillation zur Entdeckung des *o*-Phenylendiamins führte[5]).

Wie schon bei der Besprechung der Diazoverbindungen bemerkt wurde und wie die letzten Notizen von Neuem beweisen, wählte

---

[1]) Diese Berichte VII, 1223.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 166, 129; ferner diese Berichte VIII, 526 und X, 1870.

[3]) Diese Berichte VII, 223.

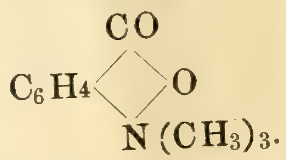
[4]) Diese Berichte V, 192.

[5]) Journ. für prakt. Chem. [2], 3, 143.

Griess mit Vorliebe die *m*-Amidobenzoësäure zum Gegenstande seiner Versuche und wenn dieselben auch häufig nur eine Uebertragung bekannter Reactionen auf einen speciellen Fall sind, so entbehren sie doch in der Art der Ausführung selten der Originalität.

Zur Gewinnung der Alkylderivate der Amidobenzoësäure benutzte er zum ersten Mal die Wechselwirkung zwischen ihrem Kalisalz und den Jodalkyl und schuf damit ein bequemes Verfahren für die Alkylirung der Amidosäuren[1]).

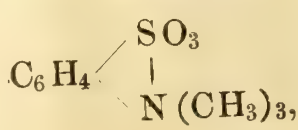
Als Endproduct dieser Reaction entstehen betaïnartige Körper z. B. aus der *m*-Amidobenzoësäure des Trimethylbenzbetaïn

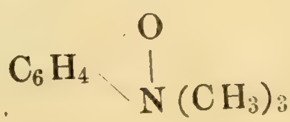


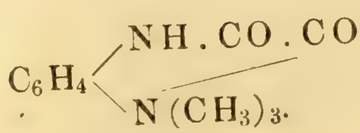
Auf die gleiche Art lässt sich das Betaïn selbst aus der Amidoessigsäure[3]) gewinnen.

Ferner bewährte sich das neue Alkylirungsverfahren bei der Diamidobenzoësäure[4]), den Amidosulfonsäuren, Amidophenolen oder endlich bei den Säurederivaten der Phenylendiamine und führte zu analogen Endproducten.

So erhielt Griess aus der Sulfanilsäure[5]) die Verbindung



aus dem *o*-Amidophenol[6]) das Anhydrid  und aus der Phenylenoxaminsäure[7]) den Körper



Dagegen zeigte das Asparagin[8]) ein abweichendes Verhalten; denn es verwandelt sich bei der Behandlung mit Jodmethyl und Kali-

1) Diese Berichte V, 1038.
2) Diese Berichte VI, 587.
3) Diese Berichte VIII, 1406.
4) Diese Berichte VII, 39.
5) Diese Berichte XII, 2116.
6) Diese Berichte XIII, 246 u. 647.
7) Diese Berichte XVIII, 2408.
8) Diese Berichte XII, 2117.

lauge unter Abspaltung von Ammoniak in die Verbindung C_4H_5N(welche später von Michael und Wing[1]) als das saure Amid d Fumarsäure erkannt wurde.

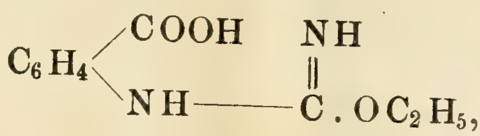
Noch eingehender beschäftigte sich Griess mit den zahlreiche Verbindungeu, welche aus den Amidobenzoësäuren durch die Wirkur des Cyans, Cyanamids und Harnstoffs entstehen.

Die lange Reihe von Abhandlungen, welche diese Vorgänge be handeln, beginnt 1860 und erstreckt sich über einen Zeitraum vo 25 Jahren.

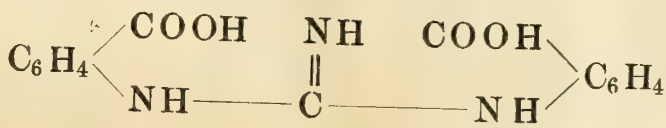
Die complexe Zusammensetzung der Producte und die Mannig faltigkeit der Verwandlungen haben allerdings den sonst so sichere Forscher hier öfters irre geführt; aber seiner unverdrossenen Ausdaue ist es doch schliesslich gelungen, den wahren Zusammenhang der Er scheinungen zu erkennen.

Die *m*-Amidobenzoësäure, welche anfänglich allein zur Untersuchung kam, erzeugte mit dem Cyan in alkoholischer Lösung drei Producte[2]):

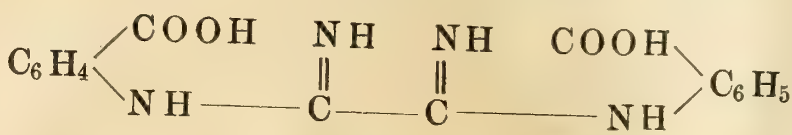
Die Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure,



die Carbimidamidobenzoësäure,



und das sogen. Amidobenzoësäurepercyanid, dessen empirische Formel $C_7H_7NO_2$, CN wahrscheinlich in das Schema



aufzulösen ist.

Aus der Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure entsteht durch Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung des Aethoxyls die Uramidobenzoësäure

$$C_6H_4<{COOH \atop NH\,.\,CO\,.\,NH_2}.$$

Letztere lässt sich bequemer aus der Amidobenzoësäure durch Schmelzen mit Harnstoff[3]) darstellen und war für Griess der Ausgangspunkt einer besonderen, oben schon besprochenen Arbeit.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, R. 267.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 133, 332. Diese Berichte XI 1985, 2180 XVI 336.

[3]) Diese Berichte II, 47.

Durch dasselbe Verfahren wurden verschiedene andere Uramidosäuren und endlich aus der Diamidobenzoësäure die Verbindung

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COOH\\ NH\\ NH\end{array}\right.\!\!>CO,$$

der erste Repräsentant der intermolecularen aromatischen Harnstoffe gewonnen.

Beim Erhitzen oder beim Kochen ihres Barytsalzes mit Wasser verwandelt sich die Uramidobenzoësäure in Carboxyamidobenzoësäure[1])

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COOH \qquad\qquad COOH\\ \qquad\qquad\qquad\quad \diagdown\\ NH\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4,\end{array}\right.$$

welche mit der auf anderem Wege bereiteten Harnstoffbenzoësäure identisch ist[2]).

Bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd verliert die Uramidobenzoësäure eine Molekül Wasser und es bildet sich in Folge einer merkwürdigen Atomverschiebung das *m*-Cyananilin[3]) welches früher schon von Griess durch trockene Destillation des Amidobenzoësäurepercyanids[4]) erhalten und von A. W. Hofmann[5]) als Amidobenzonitril erkannt worden war.

Die Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure wird ferner durch salpetrige Säure[6]) in

$$C_6H_4 < \begin{array}{l}COOH\\ NH\,.\,COOC_2H_2\end{array}$$

und durch Ammoniak[7]) in das Benzglycocyamin

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COOH \qquad NH\\ \qquad\qquad\quad\;\; \|\\ NH \text{———} C-NH_2\end{array}\right.$$

verwandelt.

Letzteres wurde zuerst als Zersetzungsproduct des Amidobenzoësäurepercyanids gefunden. Den Beweis für die Richtigkeit der Formel giebt Griess erstens durch eine neue Synthese der Base aus Amidobenzoësäure und Cyanamid[8]) und zweitens durch Bereitung der isomeren[9]), aber total verschiedenen Verbindung $NH_2\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,NH\,.\,CO\,.\,NH_2$. Die beiden Monomethylderivate des Benzglyco-

---

1) Zeitschrift für Chemie 1868, 650.

2) Ann. Chem. Pharm. **172**, 168.

3) Diese Berichte VIII, 866.

4) Diese Berichte I, 191.

5) Diese Berichte I, 194.

6) Diese Berichte IX, 796.

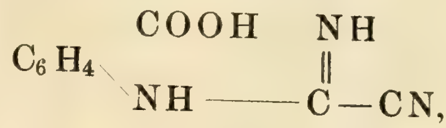
7) Diese Berichte VIII, 322.

8) Diese Berichte VII, 574.

9) Diese Berichte VIII, 221.

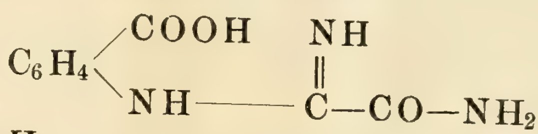
cyamins, von welchen das eine durch directe Methylirung das ander durch Einwirkung von Methylamin auf Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure entsteht, nennt er Benzkreatine[1]).

Vollzieht sich die Wechselwirkung zwischen dem Cyan und der *m*-Amidobenzoësäure nicht in alkoholischer, sondern in wässriger Lösung[2]) so entsteht von den zuvor genannten drei Producten nur das Amidobenzoësäurepercyanid. Daneben aber bildet sich in reichlicher Menge die Cyancarbimidamidobenzoësäure



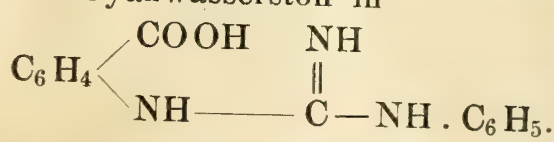
welche ebenfalls eine Reihe iuteressanter Verwandlungen zeigt[3]).

Durch successive Verseifung entstehen daraus die beiden Amide

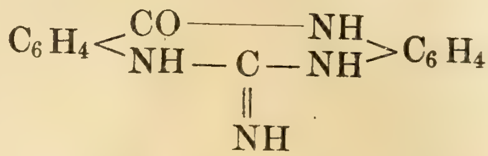


und $C_6H_4<\substack{COOH \\ NH.CO.CO.NH_2}$, und dann schliesslich die Oxalamidobenzoësäure $C_6H_4<\substack{COOH \\ NH.CO.COOH}$, welch letztere auch direct aus Oxalsäure und Amidobenzoësäure gewonnen werden kann.

Beim Erhitzen mit Anilin verwandelt sich die Carbimidamidobenzoësäure unter Abspaltung von Cyanwasserstoff in

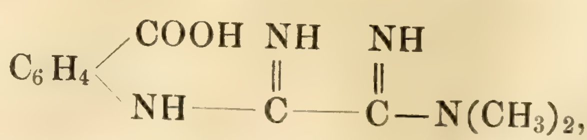
Phenylbenzglycocyamin, 

Analoge Producte entstehen durch Behandlung mit Naphtylamin, Aethylendiamin und *p*-Phenylendiamin, während das *o*-Phenylendiamin die Verbindung



liefert.

Anders verläuft die Einwirkung des Dimethylamins; denn dasselbe verbindet sich mit der Cyancarbimidsäure zu der complicirten Base



welche dem Amidobenzoësäurepercyanid verglichen werden kann.

---

1) Diese Berichte VIII, 322.

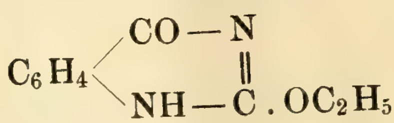
2) Diese Berichte XI, 1985, 2180.

3) Diese Berichte XVIII, 2410.

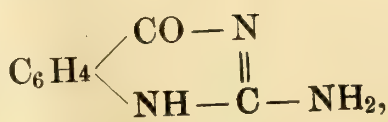
Durch salpetrige Säure wird aus der Cyancarbimidamidobenzoësäure die Imidgruppe abgelöst und die Cyancarboxamidobenzoësäure $COOH . C_6H_4 . NH . CO . CN$ erzeugt. Letztere verliert endlich bei der Behandlung mit Ammoniak oder Aminbasen das Cyan und verwandelt sich in Uramidobenzoësäure beziehungsweise deren Derivate.

Aehnlich der *m*-Amidobenzoësäure verbindet sich auch die Anthranilsäure [1]) mit dem Cyan. Griess hat zwei Producte isolirt, welche sich von den Derivaten der Metaverbindung durch den Mindergehalt von Wasser unterscheiden, weil das in der Orthostellung befindliche Carboxyl in die Imidgruppe der Seitenkette eingreift.

Die in alkoholischer Lösung entstehende Substanz

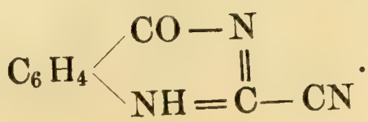


wird Oxäthylcyanamidobenzoyl genannt. Beim Erhitzen mit Ammoniak liefert sie das

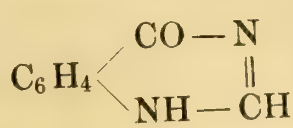
Orthobenzglycocyamidin, 

welches auch durch Combination der Anthranilsäure mit dem Cyanamid erhalten wurde.

Die zweite Verbindung, welche in wässriger Lösung resultirt, ist das

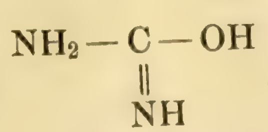
Bicyanamidobenzoyl, 

Durch Verseifung entsteht daraus eine Carbonsäure, welche bei der Destillation in Kohlensäure und

Carbimidamidobenzoyl, 

zerfällt.

Eine weniger wichtige Abhandlung, [2]) in welcher Griess die Wirkung des Cyans auf die Pikraminsäure beschreibt, verdient besonders erwähnt zu werden, weil er sich darin anhangsweise über die Constitution des Harnstoffs äussert. Er betrachtet denselben nicht als das Biamid der Kohlensäure, sondern als

Hydroxycarbimidamid, 

---

[1]) Diese Berichte II, 415 und XI, 1986 und XVIII, 2417.

[2]) Diese Berichte XV, 447.

Man kann über die Berechtigung dieser Anschauung verschiedene Meinung sein; jedenfalls ist ihr Urheber den in Aussicht gestellte Beweis dafür schuldig geblieben.

In einer stattlichen Anzahl von kleineren Mittheilungen ha Griess die vereinzelten Beobachtungen beschrieben, welche ausserhalb des Rahmens seiner grossen Arbeiten liegen. Dahin gehören die Angaben über verschiedene Nitro- und Amido-Derivate des Phenols[1] und der Benzoësäure[2]) über die Sulfosäuren des Hydrazobenzols, Benzidins[3]) der *m*-Amidobenzoësäure, des *β*-Naphtols und Dioxynaphtalins[4]), über *o*-Jod-, *o*-Azo-, *m*-Azoxy- und Nitrooxybenzoësäure[5]), über das *m*-Cyanphenol,[6]) endlich über Benzidindicarbonsäure und eine neue Diphensäure.[7])

Die bisher besprochenen Untersuchungen, welche fast alle auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen liegen, haben trotz ihres grossen Umfanges die Arbeitskraft des rührigen Forschers keineswegs erschöpft.

Schon durch seine amtliche Stellung als Chemiker einer englischen Brauerei war Griess auf ganz andere Probleme, insbesondere auf das Studium der Kohlenhydrate und der Gährprocesse angewiesen.

Ueber den Umfang und die Richtung dieser Arbeiten, deren Resultate im geschäftlichen Interesse geheim gehalten wurden, pflegte er gerne im privaten Gespräche kurze Andeutungen zu machen und in den letzten Lebensjahren hat er auch einige Beobachtungen an die Oeffentlichkeit gebracht, welche beweisen, dass ihm die chemische Behandlung der aliphatischen Körper nicht minder geläufig sei, wie die Bearbeitung aromatischer Substanzen.

Abgesehen von einer Notiz[8]) über das Vorkommen von Cholin im Hopfen und Bier schildert er gemeinschaftlich mit Harrow in drei Abhandlungen[9]) »die Einwirkung der aromatischen Diamine auf die Zuckerarten«.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 109, 286 und 154, 202, 325.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 154, 208, ferner diese Berichte XI, 1729 und XVII, 2184.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 154, 208, und diese Berichte XIV, 300. Vgl. auch Griess und Duisberg diese Berichte XXII, 2459.

[4]) Diese Berichte XIII, 1956.

[5]) Diese Berichte IV, 521, und X, 1868, und XX, 403.

[6]) Diese Berichte VIII, 859.

[7]) Diese Berichte VII, 1609, und XXI, 982.

[8]) Diese Berichte XVIII, 717.

[9]) Diese Berichte XX, 281, 2205, 3111.

Aus Glucose und *o*-Phenylendiamin werden nicht weniger als rei Verbindungen gewonnen. In neutraler Lösung entsteht nur das

$$\text{Digluco-}o\text{-Diamidobenzol,}\ C_6H_4<^{N:C_6H_{12}O_5}_{N:C_6H_{12}O_5}.$$

Bei Gegenwart von Säuren resultiren dagegen gleichzeitig das

$$\text{Gluco-}o\text{-Diamidobenzol,}\ C_6H_4<^{NH}_{NH}>C_6H_{10}O_5$$

nd das Anhydrogluco-*o*-Diamidobenzol,

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup N = CH \\ \quad\quad\ \ | \\ \diagdown N = C.(CHOH)_3.CH_2OH.\end{matrix}$$

Die letzte Substanz ist die interessanteste und zugleich die chönste. Ihre Bildung entspricht der Entstehung der Osazone; denn n beiden Fällen wird das der Aldehydgruppe benachbarte Carbinol les Traubenzuckers oxydirt und dann erfolgte der Eintritt der Base n der reactionsfähigen Gruppe CO—COH.

Das Anhydrogluco-*o*-Diamidobenzol, dessen Name übrigens nicht besonders glücklich gewählt ist, gehört mithin in die Klasse der Chinoxaline. In der That wird die Verbindung sehr leicht nach der Reaction von Hinsberg aus dem Diamin und dem Glucoson COH. CO.$(CHOH)_3$.CH_2OH gebildet[1]).

Die Formel und Bildung des Digluco-*o*-Diamidobenzol ist ohne Weiteres verständlich.

Weniger sicher erscheint die Structurformel:

$$C_6H_4<^{NH}_{NH}>CH.CO.(CHOH)_3.CH_2OH,$$

welche Griess dem Gluco-*o*-Diamidobenzol giebt. Andererseits ist aber gerade diese Verbindung am leichtesten zu gewinnen und bei der Combination der Arabinose, Galactose und Maltose mit *o*-Phenylen- *o*-Toluylendiamin oder γ-Diamidobenzoësäure haben Griess und Harrow nur Producte von analoger Zusammensetzung erhalten.

Die Beschäftigung mit den Kohlenhydraten scheint Griess endlich zu einigen Versuchen über die Verwendbarkeit des Formaldehyds für synthetische Zwecke veranlasst zu haben.

Die Resultate derselben bilden den Inhalt der beiden letzten von ihm selbst verfassten Aufsätze[2]), welche im August 1888 bei der Redaction dieser Berichte einliefen.

---

[1]) Fischer, diese Berichte XXII, 92.

[2]) Griess und Harrow: Diese Berichte XXI, 2737 und 2740. Eine noch spätere Mittheilung, welche den Namen von Griess trägt, ist erst nach seinem Tode erschienen und von Duisberg geschrieben. (Diese Berichte XXII, 2459.)

Aus der Ammoniakverbindung des Aldehyds, dem Hexamethy
tetramin hatte er durch salpetrige Säure einen merkwürdigen Nitr
körper das Dinitrosopentamethylentetramin und durch Combinat
mit Acetessigäther nach Art der bekannten Synthese von Hantzs
den Hydrolutidindicarbonsäureäther gewonnen.

Alle Abhandlungen von Griess tragen ein gemeinsames Ke
zeichen. Der kurzen präcisen Form steht gegenüber die Fülle
thatsächlichen Angaben. Das entspricht vollkommen der Arbeitswe
des Autors.

Ein experimentelles Talent ersten Ranges, verdankt Griess sei
grossen Erfolge nicht neuen, weittragenden Ideen oder besonders glüc
lichen Combinationen, sondern vorzüglich der scharfen Beobachtu
und consequenten Verfolgung der Erscheinungen.

Emil Fischer.

III.

»Bei einer Wanderung durch die weit ausgedehnten Werkstätten der tinctoriellen Industrie tönt wieder und wieder der Name Peter Griess uns volltönend entgegen«.

(A. W. v. Hofmann.)

Wie könnte dies auch anders sein?

Zählen doch die Diazoverbindungen zu den werthvollsten und ahlreichsten Bausteinen, aus denen die Farbstofftechnik ihre farbigen Gebilde aufbaut, und weiss doch ein Jeder, aus wessen Geisteswerk-tatt sie hervorgegangen sind.

Wäre es Peter Griess bestimmt gewesen, sein Lebens- und Lieblingswerk mit der ersten zusammenfassenden Veröffentlichung[1]) einer Untersuchungen über die von ihm entdeckten Diazoverbindungen abzuschliessen, die Technik würde sich dieser Verbindungen früher oder später bemächtigt, sein Werk fortgesetzt und des Entdeckers Namen auf alle Zeiten hinaus in Ehren gehalten haben.

Griess ist uns aber länger geschenkt geblieben. Die sich abrollende Zeit hat er genützt und in rastloser Arbeit gelehrt, wie man sich jener Bausteine bedienen soll, um sie mit Steinen anderer Art zusammenzufügen, paarweis, zu Dritt, zu Viert. Und alle diese durch das Band der Azogruppe vereinigten Gebilde sind Farbstoffe, Azofarbstoffe ohne Zahl, täglich sich mehrend, alle darstellbar durch die Anwendung derselben synthetischen Methode. Diese Methode, welche an Vielseitigkeit ihrer praktisch verwerthbaren Resultate, an Einfachheit, Glätte und Sicherheit ihrer Handhabung von keiner anderen in der Farbstoffindustrie erreicht, geschweige denn übertroffen wird, besteht in der Einwirkung von Diazoverbindungen auf aromatische Amine und Phenole. In der Technik führt sie den Namen: Griess-sche Methode. Daher begegnen wir dem Namen Peter Griess auf Schritt und Tritt in den Werkstätten der Industrie.

In einer Reihe von wissenschaftlichen Abhandlungen aus den Jahren 1876 bis 1888 hat Griess seine Beobachtungen über die Bildung und das Verhalten von Azofarbstoffen der verschiedensten Art mitgetheilt, auf Regeln und Ausnahmen bei dem Gebrauche seiner

[1]) Philos. Transact. III, 1864.

Methode aufmerksam gemacht, aber auch vorgefasste Meinungen kämpft und speculative Patentangaben blossgestellt. Der Indust wurde er zum Lehrer und Leiter.

Aber damit hat der thatkräftige Mann sich nicht begnügt. D praktischen Werth seiner Methode wollte er selbst erproben. reizte ihn, mit dem selbstgeschmiedeten Pfluge zu pflügen. Doch, einem ganz anderen technischen Berufszweige fussend, nicht vertra mit den Bedürfnissen und Hülfsmitteln der Farbstoffindustrie, fe von der deutschen Heimath, in welcher der Aufschwung sich vollzo fand er nicht das Richtige. Er nahm Patente. Aber Andere hab geerntet, wo er gepflügt. Griess war kein glücklicher Erfinder.

Um den Einfluss einigermaassen zu würdigen, welchen die Arbeite von Peter Griess auf die Entwickelung der Azofarbstoff-Industri ausgeübt haben und noch auf lange Zeit hinaus ausüben werden, is es erforderlich, einen kurzen Blick auf die hauptsächlichen Phasen i dem Entwickelungsgange dieser Industrie zu werfen.

Eine eingehende Schilderung dieses weit verzweigten, zu hohe Blüthe und grosser wirthschaftlicher Bedeutung gelangten Farbstoff gebietes würde weit über den Rahmen der vorliegenden Aufgabe hinausgehen.

Versteht man unter »Azofarbstoff« jede mit färbenden Eigenschaften ausgerüstete Azoverbindung, welche durch Anwendung von salpetriger Säure erzeugt worden ist, so lässt sich die Entdeckung der Azofarben keineswegs auf die Arbeiten von Peter Griess zurückführen. Man muss in eine Zeit zurückgehen, in welcher der Marburger Student überhaupt noch nicht zu arbeiten angefangen hatte, auf das Geburtsjahr der Anilinfarben-Industrie, auf das Jahr 1856. Die Béchamp'sche Reductionsmethode der Nitrokörper war bereits entdeckt und in dem Hofmann'schen Laboratorium in London zu vielfacher Anwendung gekommen. Ausser dem Anilin und seinen Homologen war nun auch das Naphtylamin zugänglich geworden. Dort, im Royal College of Chemistry, beauftragte der Professor seinen jugendlichen Assistenten William Henry Perkin mit der Vornahme einer Untersuchung über die Einwirkung von Chlorcyan auf Naphtylamin, und im Anschluss an dieselbe untersuchte Perkin, gemeinschaftlich mit Church, das Verhalten des Dinitronaphtalins und einer Reihe von Dinitrokörpern gegen nascirenden Wasserstoff. Es wurden Farbstoffe erhalten und als Repräsentanten einer neuen Klasse von Verbindungen angesprochen, »in denen Wasserstoff durch Stickoxyd ersetzt sei«. Die Naphtalinverbindung, das Nitrosonaphtylin, wurde ausserdem durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtyl-

nin oder von Kaliumnitrit auf salzsaures Naphtylamin dargestellt. s ist dies unser heutiges Amidoazonaphtalin.

Von den Ergebnissen dieser Untersuchung machte Professor ofmann am 5. Februar 1856 der Royal Society eine kurze Mitteilung[1]), ausführlicher wurde das Nitrosonaphtylin in dem Journal er Londoner Chemischen Gesellschaft[2]) beschrieben, insbesondere urde seine Farbstoffnatur festgestellt. Die Färbungen behielten aber ur in Gegenwart von freier Säure ihre intensiv violetblaue Farbe, chon beim Spülen mit Wasser schlug dieselbe in Orange um. Der arbstoff war und blieb unbrauchbar.

In der Hoffnung, dass die Sulfosäure dieses ersten Amidoazorbstoffs den violetten Farbenton seiner sauren Salze dauernd färben ürde, versuchte Perkin dann, dieselbe durch directe Sulfonirung es Farbstoffs oder durch Behandlung der Laurent'schen Naphtylminsulfosäure mit salpetriger Säure zu erzeugen[3]). Missglückten auch iese Versuche, so bleiben sie doch bemerkenswerth als die ersten ur Darstellung von Azofarbstoff-Sulfosäuren nach den heute üblichen Iethoden.

Auch fehlte es schon in so früher Zeit nicht an Bemühungen, den Farbstoff in der mit Naphtylaminsalz getränkten Faser durch Beandlung mit Natriumnitrit hervorzurufen. Die ersten Anfänge der ieutigen Erzeugung von Azofarbstoffen in der Faser.

Perkin und Church[4]) setzten ihre Versuche fort und gelangten unächst auf Grund neuer Analysen zu einer verbesserten Darstellungsnethode ihrer vermeintlichen Nitrosoverbindung. Sie fanden, dass lieselbe keinen Sauerstoff enthalte, sondern »aus der Vereinigung von 2 Molekülen Naphtylamin unter Vertretung von 3 Atomen Wasserstoff lurch 1 Atom Stickstoff resultire«.

Sie operirten daher gemäss der Gleichung:

$$2\,(C_{10}H_9N, HCl) + KHO + KNO_2 = C_{20}H_{15}N_3 + 2\,KCl + 3\,H_2O$$

und nannten ihre Verbindung: Azodinaphtyldiamin.

Der Einfluss der inzwischen veröffentlichten Untersuchungen von Griess über Diazoamidoverbindungen auf diese veränderte Anschauung ist unverkennbar.

Zugleich patentirte Perkin[5]) das verbesserte Verfahren und die analoge Behandlung der Naphtylaminsulfosäure. Aus dieser entstand »ein viel wasserlöslicheres Product«. Es ist dies das erste Patent für die Darstellung eines sulfonirten Azofarbstoffs und auch dadurch be-

[1]) Proc. Roy. Soc. VIII, 48.

[2]) Chem. Soc. Qu. J. IX, 1.

[3]) Chem. News III, 352.

[4]) Ann. Chem. Pharm. (1863) 129, 104.

[5]) Engl. Pat. 1863, No. 893.

merkenswerth, dass der isomere Farbstoff aus der Piria'schen N[illegible]tionsäure der erste von Roussin (1875), entdeckte Azofarbstoff [illegible] welcher von Poirrier bei dem Beginn der neuen Aera dieser [illegible]dustrie 1876 in den Handel gebracht wurde (rouge Amélie).

In einer späteren Abhandlung[1]) beschrieb Perkin die Ein[illegible]kung des Wasserstoffs im Entstehungszustand auf Azodinaphtyldiar[illegible] Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure tritt Entfärbung [illegible] Spaltung des Farbstoffs in Naphtylamin und eine neue Base: Naph[illegible]diamin, unser heutiges 1 : 4-Diamidonaphtalin, ein. Wir begegnen [illegible] der für die spätere Constitutions-Erkennung der Azofarbstoffe so [illegible]entbehrlich gewordenen diagnostischen Methode. Auch Griess [illegible] sich derselben — wie an betreffender Stelle gezeigt wird — bei [illegible] Untersuchung von Azofarbstoffen bedient und es nicht unterlass[illegible] auf die Regeln und Ausnahmen bei ihrer Anwendung aufmerksam [illegible] machen.

Die beiden in den Annalen veröffentlichten Mittheilungen v[illegible] Perkin sind zugleich die ersten ausführlichen und noch heute must[illegible] gültigen Abhandlungen über die Bildung und das Verhalten ein[illegible] Azofarbstoffs.

Doch gehen wir wieder zurück.

In dem Entdeckungsjahre des Amidoazonaphtalins (1856) beo[illegible]achtete Voit[2]), dass bei dem Behandeln einer wässrigen Lösung d[illegible] Meta-Diamidobenzoësäure mit salpetriger Säure ein rother Niede[illegible]schlag sich bildet. Griess[3]) wies später nach, dass dieser Far[illegible]körper aus der Triamidoazobenzoësäure, der Dicarbonsäure d[illegible] Phenylenbrauns, bestanden habe.

Als dann — seit 1858 — die ersten Anilinfarben erfolgreich i[illegible] das Leben traten, war es begreiflich, dass überall längst vergessen[illegible] Farbstoffreactionen des Anilins, seiner Homologen und des Naphty[illegible]amins wieder hervorgeholt, oder neue Reactionen mit Eifer aufgesuch[illegible] wurden. In dieser Periode des wildesten empirischen Tastens konnt[illegible] es nicht fehlen, dass auch die Oxyde des Stickstoffs in den Bereic[illegible] der Untersuchungen gezogen wurden.

Durch Behandeln von Anilin mit salpetriger Säure erhiel[illegible] Mène[4]) eine intensiv blutrothe Lösung. Er sprach die Färbung fü[illegible] eine neue Reaction des Anilins an. Unabhängig von Mène war dies[illegible] Beobachtung auch in der Fabrik von Roberts, Dale & Co. in[illegible] Manchester — wie wohl überall — gemacht worden. John Dale[illegible] der Chef dieses Hauses, fand, dass man mit der so erhaltenen Farb-

[1]) Ann. Chem. Pharm. (1866) **137**, 359.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **99**, 100.

[3]) Diese Berichte XVII, 606.

[4]) Comptes-Rendus 1861.

offlösung rein gelbe, aber wenig beständige Färbungen auf Wolle nd Seide erzielen könne. Der Farbstoff erwies sich als unbrauchar, weil er noch auf der gefärbten Faser seine Flüchtigkeit behielt nd beim Aufbewahren mit ungefärbten Seidesträngen auf diese überublimirte. Bei einer weiteren gemeinschaftlichen Untersuchung mit em Verfasser wurde die Ueberführbarkeit dieses Anilingelbs in einen eständigen blauen Farbstoff — unser heutiges Indulin — gefunden. Ian brauchte nur mit salzsaurem Anilin zu erhitzen. Nach der Verffentlichung der von Perkin und Church verbesserten Vorschrift ur Darstellung des Amidoazonaphtalins wurde diese Methode sofort uf das Anilin übertragen, der resultirende gelbe Körper nach dem uspressen in vielem Anilin gelöst, die Lösung mit Salzsäure langsam, is zum Verschwinden der bei jedem erneuten Säurezusatz auftretenden Iebel, neutralisirt und das nunmehr blutroth gewordene Gemisch hne Weiteres erhitzt.

Dieses Verfahren wurde patentirt¹). Auf einem ähnlichen Vorgange beruht die heutige Darstellungsweise des Amidoazobenzols.

Der zuerst erhaltene gelbe Körper färbte aber nicht. Beim Kochen n saurer Lösung zersetzte er sich unter Gasentwicklung.

Zu jener Zeit trat Martius, der damalige Assistent Hofmann's, n die Fabrik von Roberts Dale & Co. ein, um dort seine technische Laufbahn zu beginnen. Die erste Aufgabe, welche dem mit den Griess'schen Arbeiten aus persönlich-freundschaftlichem Verkehr mit lem Forscher wohl vertrauten Chemiker gestellt wurde, war die Untersuchung der vorstehenden Farbstoffprocesse. In dem gelben, nicht färbenden Körper erkannte er sofort das Griess'sche Diazoamidobenzol, und es gelang ihm, dafür eine andere, schnell ausführbare Darstellungsmethode zu ermitteln, welche er später veröffentlichte[2]).

Fast gleichzeitig erschien aber unter dem Namen »Aniline Yellow« ein gelber von Nicholson, dem Chef der damaligen Firma: Simpson, Maule & Nicholson, entdeckter Farbstoff auf dem Markte. Dieses Anilingelb zeigte die Reactionen des Mène'schen Körpers; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure lieferte es ohne Zersetzungserscheinungen prächtig stahlblaue Nadeln eines salzsauren Salzes, das sich für die Indulinbildung als ganz besonders geeignet erwies.

Dies veranlasste Martius, gemeinschaftlich mit seinem damals schon nach Burton-on-Trent übergesiedelten Freunde Griess in eine wissenschaftliche Untersuchung des Nicholson'schen »Aniline Yellow« einzutreten. Die Resultate dieser Untersuchung[3]) sind bekannt. Die Farbstoffbase des »Aniline Yellow« ist unser heutiges Amidoazobenzol.

---

[1]) Engl. Pat. 1883, No. 3307.

[2]) Berl. acad. Ber. 1866, 169.

[3]) Zeitschr. für Chemie 1866, 132.

Griess und Martius sprachen sie nur vermuthungsweise unter die Namen an und nannten sie: Amidodiphenylimid. Sie fanden fer dass sie mit einem von Schiff[1]) »durch Einwirkung der Hydrate Antimonsäure und Zinnsäure auf Anilin« erhaltenen Körper ident sei. Schiff hatte — was hier bemerkt zu werden verdient — im Uebrigen unbrauchbares Verfahren als »besonders geeignet« zeichnet, »um die gelbe Färbung sogleich auf dem Stoffe selbst erzeugen«.

Griess und Martius wiesen zugleich nach, dass beim Einlei von salpetriger Säure in eine kalt gehaltene alkoholische Anilinlös nur Diazoamidobenzol entsteht, während die isomere Base sich bil wenn man die freiwillig eintretende Erwärmung nicht verhindert. U da sie hierbei das Auftreten von Phenol beobachteten und den V gang mit der von Schiff angegebenen — nicht zweifelsfreien Bildungsweise in Einklang bringen wollten, so erklärten sie die B dung des Amidoazobenzols als einen Oxydationsprocess, entspreche der Gleichung:

$$3 C_6H_7N + 3 O = C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_6O + 2 H_2O.$$

Dies war die erste Berührung von Griess mit der Farbstoffprax Sie sollte bald weitere Früchte tragen.

Bekanntlich war es Kekulé[2]) vorbehalten, den wahren Vorga bei der Bildung des Amidoazokörpers in einer ebenso einfachen w scharfsinnigen Weise aufzuklären: Diazoamidobenzol geht bei Einwi kung von Anilin oder Anilinsalzen in Amidoazobenzol über. Der durc Vermittlung des Stickstoffs gebundene Anilinrest, $NH . C_6H_5$, tri aus, der gleich zusammengesetzte Anilinrest, $C_6H_4 . NH_2$, tritt durc Vermittlung des Kohlenstoffs mit der Azogruppe in Bindung. D stets eine dem verbrauchten Anilinsalz gleich grosse Menge in Freihei gesetzt wird, so kann eine kleine Menge von Anilinsalz eine gross Menge von Diazoamidobenzol in das isomere Amidoazobenzol um wandeln. Auch bei der Methode von Griess und Martius entsteh zunächst Diazoamidobenzol, ein Theil desselben erleidet Zersetzung unter Bildung von Phenol.

Zu der Auffassung des Amidodiphenylimids als Amidoazobenzol hat sich Griess[3]) bald darauf rückhaltlos bekannt und dessen Bildung durch die Gleichung ausgedrückt:

$$2 C_6H_7N + NHO_2 = C_{12}H_{11}N_3 + 2 H_2O.$$

Dies führt uns zu der Arbeit von Griess über das Triamidoazobenzol.

---

1) Ann. Chem. Pharm. **127** (1863), 346.
2) Zeitschr. für Chemie 1866, 689 und Lehrbuch II, 697.
3) Zeitschr. für Chemie 1867, 278.

Die technische Untersuchung der Anilingelb-Reactionen gab naturgemäss auch den Anlass, alle damals zugänglichen Basen auf ihr Verhalten in der Mène'schen Reaction zu prüfen. Martius hatte das Meta-Phenylendiamin in Hofmann's Laboratorium unter seinen Augen entstehen sehen. Hofmann[1]) selbst hatte die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das lang gesuchte aromatische Diamin in Aussicht genommen, in der Hoffnung, bis zu dem entsprechenden Phenylglycol, unserm heutigen Resorcin, vordringen zu können. Im Besitze einer kleinen Menge des so reactionsfähigen neuen Körpers liess Martius nun salpetrige Säure einwirken und entdeckte die hervorragende Farbstoffnatur der sich sofort bildenden tiefbraunen Umwandlungsproducte. Wurde eine zum Kochen erhitzte, nur Spuren des Diamins enthaltende Lösung mit Natriumnitrit versetzt, so entstand ein zum Färben von Wolle geeignetes Färbebad. Unter den für die Darstellung des Diazoamidobenzols und des Amidoazobenzols geeigneten Bedingungen wurden aber meist in Wasser schwer- oder unlösliche amorphe Körper — vermuthlich Disazofarbstoffe — erhalten, wie solche auch später von Hollemann[2]) beobachtet worden sind. Für die Zwecke des Färbers musste man sie in starker Essigsäure lösen.

Von seinen Versuchen zur technischen Herstellung des neuen Farbstoffes wurde Martius abberufen, um seinem Lehrer und Freunde Hofmann nach Berlin zu folgen, dem Verfasser fiel die Aufgabe zu, die Arbeit fortzusetzen. Die technischen Schwierigkeiten, welche sich der Darstellung des Meta-Phenylendiamins in grossem Maassstabe nach der Béchamp'schen Methode entgegenstellten, wurden durch die Auffindung einer besser geeigneten Reductionsweise überwunden, die Bedingungen wurden festgestellt, unter denen sich ein einheitlicher, in Wasser löslicher Farbstoff sicher und wohlfeil erzeugen liess, in der Baumwollfärberei fand man das geeignete Absatzgebiet. So konnte das Phenylenbraun unter dem Namen »Manchester Brown« 1865 in die Technik eingeführt werden, in welcher es sich bis heute erhalten hat. Griess übernahm die wissenschaftliche Erforschung.

In einer »vorläufigen Notiz über das Phenylenbraun«[3]) sind die Resultate der gemeinschaftlichen Arbeit mitgetheilt. Der Hauptbestandtheil des untersuchten Handelsproductes ist das salzsaure Salz des Triamidoazobenzols. Die Farbstoffbase:

$$NH_2 . C_6H_4N = NC_6H_3(NH_2)_2$$

entsteht aus *m*-Phenylendiamin und salpetriger Säure nach der Gleichung:

$$2C_6H_8N_2 + NHO_2 = C_{12}H_{13}N_5 + 2H_2O,$$

[1]) Proc. R. Soc. 1862 XI, 524.

[2]) Zeitschr. für Chemie 1865, 557.

[3]) Zeitschr. für Chemie 1867, 278.

analog der Bildung des Amidoazobenzols, doch unter gänzlich versc denen Operationsbedingungen. Ein dem Diazoamidobenzol entsprechei Zwischenkörper hatte sich nicht beobachten lassen. Bedingung das Entstehen des Farbstoffs ist die Abwesenheit freier Mineralsäu und Vermeidung eines Ueberschusses von Nitrit bei der Darstellı Freie Essigsäure hemmt den Reactionsverlauf nicht.

Dieser vorläufigen Mittheilung sollte eine ausführlichere Arl nachfolgen, und manches Material wurde zusammengetragen. Doch alles dies unveröffentlicht geblieben. Nur Andeutungen finden sich späteren Mittheilungen von Griess vor.

Dies war die zweite Berührung von Griess mit der Farbst praxis.

Vorher aber hatte sich der Einfluss seiner Forschungen noch na einer andern Richtung hin geltend gemacht.

In der Fabrik von Roberts, Dale & Co. wurde nach ein gelben Farbstoffe gesucht, welcher für die Zwecke des Wollendruc im Gemische mit Rosanilinfarbstoffen aufgedruckt und durch Dämpf fixirt werden könnte. Nach langem Suchen fand sich ein solcher einem aus einer Schweizer Fabrik stammenden Naphtalinfarbstoffe v der nach der Angabe seiner englischen Patentvorschrift[1]) durch E hitzen von Naphtalin mit verdünnter Salpetersäure und Extrahiren d nitrirten Productes mit Ammoniak, aber nur in sehr geringer Meng dargestellt werden konnte. Nachdem die Erzielung besserer Ausbeut als hoffnungslos angesehen werden musste, wandte man sich de reactionsfähigeren Naphtylamine zu, und fast gleichzeitig wurde v Martius und dem Verfasser bei Anwendung von zwei verschieden Methoden[2]) die Bildung eines gelben Farbstoffes von hervorragend Eigenschaften beobachtet. Die von Martius aufgefundene Metho ist allein weiter verfolgt und in grossem Maassstabe angewendet worde Sie bestand in der Darstellung der von Griess entdeckten Diazove bindung des Naphtylamins in verdünnter, wässriger Lösung und darau folgendem Erhitzen mit Salpetersäure. Bildung und Nitrirung des v Griess entdeckten α-Naphtols[3]) — des »lang gesuchten Naphty Alkohols« — folgen unmittelbar aufeinander. Der durch die stürmisch Stickgasentwicklung an die Oberfläche getragene Schaum besteht a Krystallnadeln des Dinitronaphtols[4]). Man hat nur abzuschäumen un den Farbstoff in sein Natron- oder Kalksalz überzuführen, um ih unter dem Namen »Manchester Yellow« als ersten praktisch verwertl baren Naphtalinfarbstoff dem Handel darzubieten. In Deutschland is ihm später der Name »Martiusgelb« verliehen worden.

---

1) Engl. Pat. 1863, Nr. 821.

2) Engl. Pat. 1864, Nr. 2785.

3) Philos. Transact. 1864 III, 717.

4) Martius, Berl. acad. Ber. 1867, 519.

Hier begegnen wir zum ersten Male der Darstellung einer Griess'schen Diazoverbindung und der Nutzanwendung ihrer von Griess gelehrten typischen Umsetzungen in den Werkstätten der Farbstoffindustrie.

Die wissenschaftliche Entdeckung des nitrirten Naphtols lässt sich aber auch auf Griess zurückführen. Einem solchen Beobachter hätte das Verhalten des Naphtols gegen Salpetersäure nicht verborgen bleiben können. In der That hat er dieses Verhalten untersucht und unter den directen Nitrirungsproducten seines Naphtylalkohols das Auftreten einer »schwer löslichen gelben Säure« beobachtet[1]). Seine Beobachtung hatte er aber nicht weiter verfolgt, den Farbstoffcharakter des Nitrokörpers nicht erkannt. Eine technische Darstellung des α-Naphtols ist auf seinem Wege unausführbar geblieben, auch die directe Nitrirung desselben würde kein praktisches Resultat ergeben haben. Erst 5 Jahre später gelang es, durch Anwendung der Kalischmelzmethode von Kekulé, Wurtz und Dusart das α-Naphtol der Technik zugänglich zu machen und durch seine indirecte Nitrirung, unter Zuhülfenahme der Naphtolsulfosäuren, den Weg zu praktischen Erfolgen zu bahnen. Die wissenschaftliche Entdeckung von Griess begründet keinen Prioritätsanspruch auf die technische Erfindung des ersten Naphtalinfarbstoffes. In der Industrie entscheidet nur der Erfolg.

Griess hat auch niemals einen solchen Anspruch erhoben, sondern selbstlos und freudig seine Dienste der weiteren wissenschaftlichen Erforschung des Dinitronaphtols zur Verfügung gestellt. Diese Erforschung eröffnete eine glänzende Perspective.

Zu jener Zeit hielt man die Farbstoffe des Krapps noch für Derivate des Naphtalins. Die künstliche Bildung des Alizarins aus der Laurent'schen Chloroxynaphtalinsäure durch Austausch ihres Chlors gegen Wasserstoff erschien als ein erreichbares Ziel:

$$\underbrace{C_{10}H_5ClO_5}_{\text{Chloroxynaphtalinsäure}} + H_2 = \underbrace{C_{10}H_6O_3}_{\text{Alizarin.}} + HCl$$

Es gelang aber nicht, das festgebundene Chlor auf den üblichen Wegen durch Wasserstoff zu ersetzen. Martius und Griess[2]) erhofften die Lösung des technischen Problems von einer Metamorphose des Dinitronaphtols. Konnten in dieser Verbindung $C_{10}H_6(NO_2)_2O$ die Nitrogruppen durch Sauerstoff ersetzt werden, so musste ein Körper von der empirischen Formel des Alizarins resultiren. Sie haben diesen Körper erhalten, indem sie zunächst die Nitrogruppen gegen die Amidogruppen austauschten. Schon auf dem ersten Schritte

---

1) Philos. Transact. l. c.

2) Ann. Chem. Pharm. (1865) 134, 375.

treten sie in eine Region farbenprächtiger Substanzen ein. Die D amidoverbindung absorbirt Sauerstoff beim ungehinderten Zutritt vc Luft, es scheidet sich eine gelbe krystallinische Substanz von de Formel: $C_{10}H_8N_2O$ — unser heutiges Diimidonaphtol — ab, die bei Kochen mit Alkohol oder Wasser unter Ammoniakabspaltung eine neuen, in gelbrothen Nadeln krystallisirenden Körper $C_{10}H_7NO_2$ – unser heutiges Oximido-β-naphtol — liefert. Noch ein Schritt, Koche mit Salzsäure, und unter abermaliger Ammoniakabspaltung wird di gesuchte Verbindung von der vermeintlichen Zusammensetzung de Alizarins: $C_{10}H_6O_3$ — unser heutiges Oxy-α-naphtochinon — erhalten Diese Verbindung ist aber in Ammoniak mit gelbrother Farbe lös lich, durch Chlorbaryum entsteht keine Fällung, mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird nicht gefärbt. Sie ist nicht das gesuchte Alizarin Man denke sich die schmerzliche Enttäuschung der Forscher am Schlusse ihrer bewundernswürdigen Untersuchung.

Drei Jahre später wusste man, dass sie von einer irrigen Formel des Alizarins ausgegangen waren, dass nicht das Naphtalin, sondern das Anthracen die Muttersubstanz der Krappfarbstoffe sei.

Diese Forschungen sind aber nicht vergeblich gewesen. Sie haben zu andern wissenschaftlichen Forschungen angeregt und auch in der Farbstofftechnik ihre Auferstehung gefeiert. Aus dem Diimidonaphtol entsteht beim Erhitzen mit Anilin die diphenylirte Verbindung: das Diphenyldiimidonaphtol [1]). Dieser schöne Körper, welchen man als ein Anilidonaphtochinonanil erkannt hat und der in zahlreichen Reactionen entsteht, die denen analog sind, welche in der Benzolreihe zu dem Azophenin, dem Mittelgliede der Indulinbildung, führen, hat, wissenschaftlich wie praktisch, zu einer ungeahnten Aufklärung und Erweiterung des wichtigen Farbstoffgebietes der Induline beigetragen.

Im Anschluss an die Erwähnung des Dinitronaphtols möge noch auf eine weitere Consequenz aus dem Griess'schen Diazonaphtalin hingewiesen werden.

Die tägliche Darstellung dieser Diazoverbindung im Grossen musste den Techniker nothwendigerweise zu dem Studium der Griess-schen Arbeiten und zu Versuchen mit Diazokörpern aller Art anregen. Entstand beim Erhitzen des Diazonaphtalinchlorids mit verdünnter Salpetersäure das nitrirte Naphtol, was würde wohl die Wirkung der Chromsäure sein? Der erste Zusatz einer Bichromatlösung erzeugt einen gelben Niederschlag, der nach dem Trocknen in unliebsamer Weise explodirt und sich dadurch als eine Diazoverbindung ankündigt. Es ist aber doch ein Mittel gefunden, um ohne Anwendung von Alkohol und Aether einen festen Diazokörper abzuscheiden. Alle zugänglichen Amidoverbindungen, auch das Meta-Phenylendiamin

[1]) Diese Berichte XIII, 123.

und das Rosanilin liefern ähnliche, zum Theil prachtvoll krystallisirende Substanzen. Durch Umsetzung oder durch Reduction der Chromsäure lassen sich aus ihnen Lösungen herstellen, welche die charakteristischen von Griess beschriebenen Umwandlungen in einigen Fällen zeigen. Beim Kochen werden aus den betreffenden Verbindungen Phenol, Kresol, Naphtol erhalten, aus Rosanilin entsteht Rosolsäure. Direct mit Zinnchlorür behandelt, liefern die Chromate die dazu gehörigen Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, Naphtalin, die Rosanilinverbindung dagegen liefert einen blauen Farbstoff[1]). Selbstverständlich werden diese Beobachtungen an Griess mitgetheilt und dieser interessirt sich dafür. In später Nachtstunde werden die Versuche in seinem, hoch in einem Thurmbau gelegenen Laboratorium wiederholt und er selbst stellt die Verbindungen, mit der ihm eigenen Sicherheit und Energie, sofort in analysenreinem Zustande dar. Man musste ihn nur bei der Arbeit sehen! Da fühlte er sich in seinem Element. Wenige Tage darauf hatte er die neuen Chromate und Chlorochromate analysirt und das Fundament für eine ausführliche Arbeit gelegt, welche ihn — mit Unterbrechungen — fast bis an sein Ende beschäftigen sollte. Das Manuscript ruht in seinem Nachlasse.

Auch die Patentirung dieser Explosivkörper wurde beschlossen. In dem englischen Patente No. 1956 vom Jahre 1866 erscheint zum ersten Male der Name: Peter Griess in der Patentliteratur.

Versuche, welche aber kurz darauf in dem Laboratorium des Arsenals zu Woolwich unter der persönlichen Leitung von Sir Frederik Abel mit dem Diazobenzolchlorochromat angestellt wurden, ergaben eine wenig günstige Prognose. Gelang es auch durch Zusätze die furchtbare Explosionskraft soweit herabzumildern, dass man an einen Ersatz des Knallquecksilbers denken konnte, so stellte sich doch die bedenklich fortschreitende Abnahme dieser Kraft schon im Laufe weniger Tage heraus. Der Zukunft muss es vorbehalten bleiben, ob auch auf dem Gebiete der voranschreitenden Sprengtechnik der Name Peter Griess an Klang gewinnen soll. Nicht Jedermann's Sache ist es, ungestraft mit trockenen Diazokörpern zu operiren und wer, wie durch ein Wunder, einmal der Explosion von einer kleinen Menge dieser Körper entronnen ist, der hütet sich vor ähnlichen Erfahrungen in grossem Maassstabe. Griess selbst beobachtete bei seinen Versuchen die grösste, dem Neuling fast übertrieben erscheinende Vorsicht.

Wir nähern uns jetzt der Zeit, in welcher der langsam reifende Einfluss der Griess'schen Forschungen auf die Entwickelung der Theerfarben-Industrie zum vollen Ausdruck kommen sollte.

---

[1]) Engl. Pat. 1866 No. 2153.

Auf dem Gebiete der Azofarben war in dem Decennium vo 1866—1876 kein äusserlich erkennbarer Fortschritt eingetreten Phenylenbraun und sein nächsthöheres Homolog waren die einzige in der Färberei verwendbaren Azofarbstoffe geblieben. Amidoazo benzol, Amidoazotoluol und Amidoazonaphtalin fanden als Zwischen producte in der Indulin-, Safranin- und Magdalaroth - Fabricatio technische Verwerthung. Alle diese Körper wurden nach wie vor au dem alten Wege, durch Einwirkung von 1 Mol. salpetriger Säure in freiem oder gebundenem Zustande, auf 2 Mol. des betreffenden Monamins ode Meta-Diamins erzeugt.

Dieser Weg führte nur zur Darstellung von Amidoazoverbindungen aus gleichartigen Componenten.

Und doch existirte bereits ein Amidoazokörper, welcher gleichzeitig der Benzol- und Naphtalinreihe angehörte und es fehlte nicht an Hinweisen, um eine unabsehbare Schaar von Amido- und Oxy-Azofarbstoffen in das Leben zu rufen.

Jener »gemischte« Amidoazokörper war das heutige Benzol-azonaphtylamin, welches Griess[1]) schon 1864 durch Zusatz einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Diazobenzolnitrat zu der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Naphtylamin erhalten und unter dem Namen Diazobenzol-amidonaphtol ausführlich beschrieben hatte. Die Verbindung krystallisirt in glänzenden rubinrothen Prismen, löst sich in Alkohol mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Säuren in ein schönes Violet übergeht. »Das Nitrat« — sagt Griess — »ist einer der schönsten Körper, deren die Chemie sich rühmen kann.« Dass von Griess keine Diazoamidoverbindung, sondern ein dem Amidoazonaphtalin analoger Azokörper beschrieben war, hätte jedem Farbstofftechniker sofort einleuchten müssen. Die Aehnlichkeit ist unverkennbar. Man hätte sofort weitergehen, das Diazobenzolnitrat durch alle anderen zur Zeit bekannten Diazoverbindungen ersetzen und eine grosse Anzahl ähnlicher Farbkörper darstellen können. Die Methode war gegeben.

In der That ist das Benzol-azo-amidonaphtalin aber in Vergessenheit gerathen und wurde in der späteren Periode der Azofarbstoffe wieder auf's Neue entdeckt[2]). Griess[3]) hat dann freilich nicht gezögert, sein Anrecht an der Entdeckung dieser Azoverbindung und der synthetischen Methode ihrer Herstellung geltend zu machen.

Griess[4]) hatte ferner bei dem Studium der langsam eintretenden Zersetzung, welche das Diazobenzolnitrat in kalter wässriger Lö-

[1]) Phil. Transact. III, 679.
[2]) Diese Berichte XII, 226.
[3]) Diese Berichte XII, 426.
[4]) Phil. Transact. III, 688.

sung durch Baryumcarbonat erleidet, das Auftreten von zwei in Kalilauge löslichen Körpern beobachtet, welche er Phenol-diazobenzol und Phenol-bidiazobenzol nannte, um damit auszudrücken, dass man diese Körper betrachten könne als zusammengesetzt aus 1 Mol. Phenol und je 1 Mol. oder 2 Mol. Diazobenzol.

Er stellte die Formeln auf:

$$\text{I. } C_6H_4N_2 + C_6H_6O = C_{12}H_{10}N_2O$$

$$\text{II. } 2\,C_6H_4N_2 + C_6H_6O = C_{18}H_{14}N_4O.$$

Am Schlusse seiner Schilderung des Phenol-Bidiazobenzols in der zwei Jahre später in Liebig's Annalen veröffentlichten Abhandlung[1]) findet sich die Angabe:

»Sowohl diese Verbindung, als auch das Phenol-Diazobenzol könnten als gelbrothe Farbstoffe Verwendung finden«[2]).

Durch diese Angabe wurde unbestreitbar auf die Farbstoffnatur dieser Körper aufmerksam gemacht, und im Hinblick auf die von Griess aufgestellten Formeln hätte die Farbstofftechnik ohne Zaudern ihren Weg zu der Erzeugung von Oxyazofarbstoffen durch Combination von Diazoverbindungen mit Phenolen einschlagen können.

Es hat aber nicht an Stimmen gefehlt, welche diese Erweiterung der Methode nicht auf Griess, sondern auf andere Forscher zurückführen wollen.

Kekulé und Hidegh[3]) hatten nämlich im Jahre 1870 die Mittheilung gemacht, dass beim Eintragen von salpetersaurem Diazobenzol in eine wässrige Lösung von Phenolkali sich allmählich und ohne Gasentwickelung ein braunes, bald krystallinisch erstarrendes Harz ausscheidet, welches in allen Eigenschaften mit dem Phenoldiazobenzol übereinstimmt. Diese Substanz erklärten sie für das dem Amidoazobenzol analoge Oxyazobenzol.

Diesen unzweideutig bezeichneten Weg hatten dann fünf Jahre später Baeyer und Jäger[4]) eingeschlagen und ein Dioxyazobenzol erhalten, indem sie eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit überschüssigem Resorcin versetzten und dann verdünnte Kalilauge zugaben.

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass Griess das Princip, Kekulé und Hidegh die Anwendbarkeit der synthetischen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **131**, 88.

[2]) Dass diese Angabe in der englischen Abhandlung von 1864 fehlt, ist erklärlich. Griess war damals noch nicht mit der Farbstoffpraxis in Berührung getreten.

[3]) Diese Berichte III, 233.

[4]) Diese Berichte VIII, 151.

Methode zur Darstellung von Oxyazoverbindungen zuerst bezeichnet haben. Griess hat ausserdem zuerst auf die Farbstoffnatur dieser Verbindungen hingewiesen.

Mehr hat auch Griess[1]) nicht für sich in Anspruch genommen. Kekulé und Hidegh (l. c.) hatten selbst erklärt, »dass das von Griess beobachtete Product durch dieselbe Reaction erzeugt wurde, welche sie darauf in Anwendung brachten.«

Griess[2]) hat dann eine weitere Anwendung von der synthetischen Methode gemacht, indem er zu fertig gebildetem Phenoldiazobenzol in alkalischer Lösung Diazobenzolnitrat setzte und auf diesem Wege Phenolbidiazobenzol erhielt. Wurde Diazotoluolnitrat angewandt, so entstand das entsprechende Phenoldiazobenzoldiazotoluol. In analoger Weise wurden die von ihm früher erhaltenen Zersetzungsproducte der Diazobenzoësäure, die Oxybenzoëdiazobenzoësäure und die Oxybenzoë-bidiazobenzoësäure »viel zweckmässiger synthetisch« dargestellt.

Die Synthese analoger »Disazofarbstoffe«, welche durch Einwirkung von Diazokörpern auf Amidoazoverbindungen entstehen, hat Griess[3]) bald darauf in Angriff genommen.

Die Mittheilung: »Ueber Phenolbidiazobenzol und diesem analoge Verbindungen« ist im Frühjahr 1876 in diesen Berichten veröffentlicht worden. Sie ist die dritte jener Reihe von 15 inhaltsreichen Mittheilungen, welche Griess unter dem Titel: »Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen«, Schritt haltend mit der Entwickelung der Azofarbstoff-Industrie, oft ihr mit hochgeschwungener Fahne voraneilend, bahnbrechend, bahnweisend, veröffentlicht hat. Diese Abhandlungen sind eine unerschöpfliche Fundgrube für den Farbstofftechniker; auch lehren sie ihm, wie man auf diesem Gebiete beobachten soll, um sich vor Täuschungen, vor vorzeitigen Verallgemeinerungen zu schützen.

Nicht ohne einen strafenden Seitenblick auf solche Abirrungen von dem Boden der Thatsachen erklärt Griess, dass er nur dasjenige beschreiben will, was er »wirklich« beobachtet habe[4]). Er lehrt, wie man die beobachtete, durch Synthese und Analyse festgestellte Thatsache in knapper, klarer, unzweideutiger Sprache mittheilen soll. Die von ihm beschriebenen Verbindungen sind nur als Beispiele aufzufassen, aber diese Beispiele weisen auf die Aufsuchung ähnlicher Verbindungen hin und jede Einzelbeschreibung ist ein Vorbild für eine Patentschrift. Es ist nicht zu verkennen, dass die Lehre von Griess veredelnd auf die Gestaltung unserer deutschen Patentlitteratur

---

[1]) Diese Berichte IX, 627; diese Berichte XII, 428.
[2]) Diese Berichte IX, 628.
[3]) Diese Berichte XVI, 2028.
[4]) Diese Berichte X, 527.

eingewirkt hat, die jetzt auch die Achtung und das Vertrauen der Wissenschaft beanspruchen darf.

Die Arbeiten von Griess sind von echt wissenschaftlichem Geiste durchweht, sein Ziel ist die Erforschung der Gesetze, welche die Bildungsweise und das Verhalten der Azofarbstoffe beherrschen, aber nur an wenigen Stellen[1]) deutet er sein Ziel an. Einer späteren, zusammenfassenden, mit analytischen Belegen ausgestatteten Abhandlung sollte die Darlegung seiner gesammten Forschungsresultate vorbehalten bleiben. Diese Abhandlung, auf welche Griess[2]) wiederholt hinweist und in welche er dem Verfasser einen Einblick gestattet hat, ruht als Fragment in seinem Nachlasse. Die vorläufigen Mittheilungen in den Berichten enthalten nur einen kleinen Theil des von ihm gesammelten reichen Beobachtungsmaterials, nur so viel als nöthig war, um von Zeit zu Zeit lehrend zu wirken und sein Anrecht an dem von ihm erschlossenen Arbeitsgebiete zu wahren. Und alle diese Arbeiten hat er, mit wenigen Ausnahmen, allein ausgeführt, ohne Assistenten, in den Mussestunden, welche ihm von Zeit zu Zeit seine angestrengte Berufsthätigkeit liess und die auch seinen zahlreichen Forschungen auf anderen wissenschaftlichen Gebieten angehörten. Aber nicht nur die Azofarbstoffe hat er selbst dargestellt, untersucht, analysirt, sondern fast ausnahmslos auch ihre Componenten. Diesen präparativen Vorarbeiten verdanken wir werthvolle Angaben über die Bereitung und Zusammensetzung der β-Naphtoldisulfosäuren und Dioxynaphtalindisulfosäure[3]), über die Benzidindisulfosäure[4]), über die Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfosäuren des Benzidins, über das Benzidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäuren[5]). Auch diese Arbeiten geben Kunde von der Arbeitsfreude und zähen Ausdauer des grossen Experimentators, dem keine Schwierigkeit unüberwindlich war. In seiner Hand krystallisirte Alles. Mit dem praktischen Instinkte des Pfadfinders fand er sofort die richtigen Darstellungs- und Trennungsmethoden. Man muss nur solche Arbeiten selbst gemacht haben, um das Verdienst von Peter Griess vollauf würdigen zu können.

Die Farbstofftechnik, welche ihre fortschreitende Entwickelung nicht nur der Entdeckung neuer Farbstoffe und neuer Anwendungsarten für dieselben, sondern in erster Linie auch der Auffindung neuer und einheitlicher Hülfsmaterialien verdankt, hat in den Arbeiten von Griess ein leuchtendes Vorbild gefunden.

---

[1]) A. W. v. Hofmann, diese Berichte X, 389; Griess, diese Berichte XV, 2190; diese Berichte XVII, 338.

[2]) Diese Berichte XIV, 2032; diese Berichte XXI, 978.

[3]) Diese Berichte XIII, 1956.

[4]) Diese Berichte XIV, 300.

[5]) Griess und Duisberg, diese Berichte XXII, 2459.

Nicht alle Mittheilungen, welche Griess über Azofarbstoff gemacht hat, beanspruchen bis jetzt ein praktisches Interesse. Nu diejenigen, bei denen dies der Fall ist oder gewesen ist, sollen i Nachstehendem kurze Erwähnung finden.

Gehen wir zunächst noch einmal zu der Untersuchung über da Phenolbidiazobenzol zurück und lesen die eigenen Worte von Griess

»Selbstverständlich (und ich habe mich durch qualitative Versuche davon überzeugt) lassen sich derartige stickstoffsubstituirte Verbindungen in grosser Anzahl darstellen, allein, da die meisten derselben durchaus kein neues chemisches Interesse darbieten, so erachte ich es nicht für nöthig, dieselben, sei es auch nur dem Namen nach, vorzuführen. Theoretisch nicht unwichtig jedoch erscheint mir die Thatsache, dass auch die bisher nur im freien Zustande bekannten Diazoverbindungen, wie z. B. das Diazodinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_2N_2O$, und die Diazophenylschwefelsäure (aus Sulfanilsäure), $C_6H_4N_2SO_3$, sich mit Phenol, Oxybenzoësäure, Salicylsäure etc. zu Doppelsäuren vereinigen können. Ueber einige der so entstehenden Verbindungen hoffe ich in einer meiner nächsten Mittheilungen nähere Angaben zu machen.

Bezüglich der Diazophenylschwefelsäure möchte ich bei dieser Gelegenheit noch anführen, dass sich dieselbe in fast allen Reactionen genau wie das Diazobenzol verhält. So liefert sie z. B. bei ihrer Einwirkung auf Anilin eine dem Diazoamidobenzol entsprechende Diazoamidoverbindung, u. s. w.«

Dieser Mittheilung ist, trotz ihrer Kürze, eine grosse Bedeutung für die Beurtheilung der Zeitumstände beizumessen, unter denen bald darauf die Sulfosäuren der Oxyazofarbstoffe ihre durchschlagenden Erfolge in der Farbstoffindustrie erringen und eine neue Aera einläuten sollten. Es findet sich in ihr nicht nur der deutliche Hinweis auf eine unabsehbare Zahl von Oxyazokörpern, synthetisch erzeugbar, wie Oxyazobenzol und Phenolbidiazobenzol, nicht nur der Hinweis auf die in der Folgezeit durch die Entdeckung des Chrysamins so wichtig gewordene Salicylsäure. Ausdrücklich wird die Diazoverbindung der Sulfanilsäure als eine dem Diazobenzol ebenbürtige Diazocomponente bezeichnet. Die Industrie hat diesen Hinweis nicht unbeachtet gelassen. Die ersten von Erfolg begleiteten sulfonirten Azofarbstoffe waren mittelst der Sulfanilsäure dargestellt. Noch heute bedient man sich ihrer.

Wir sehen aber auch, dass Griess in der Stille auf dem Azofarbstoffgebiete weiter gearbeitet hatte. Allerdings nur aus wissen-

chaftlichem Interesse, denn seine Berührung mit der Farbstoffpraxis var seit Jahren unterbrochen. Auch in den Laboratorien der Fabriken ammelten sich weitere Beobachtungen über Amido- und Oxyazoverindungen an, obgleich Erfolge auf andern Farbstoffgebieten, insesondere auf dem des künstlichen Alizarins und der Resorcinfarben, las technische Interesse in andere Richtungen drängten.

Nachdem Kekulé die Umwandlung des Diazoamidobenzols in las Amidoazobenzol durch Anilin gelehrt hatte, lag es sehr nahe, an Stelle des Anilins andere Amine, secundäre und tertiäre Basen, Phenol, Resorcin, Naphtol u. s. w. auf Diazoamidobenzol oder andere Diazoamidoverbindungen einwirken zu lassen, sei es, um solche gemischte Amidoazokörper auf ihre Verwendbarkeit in der Safranin- und Indulin-Fabrication oder auf ihren directen Färbewerth zu prüfen. Zur Beobachtung des sich vollziehenden Ein- und Austrittes erwies sich das Para-Diazoamidotoluol als besonders geeignet. Nur wenige praktisch verwerthbare Resultate wurden erhalten. Die in Wasser unlöslichen, nur »spritlöslichen«, auf der Faser flüchtigen oder abfärbenden Farbstoffe trugen die Charakterschwächen des Anilingelbs, des Amidoazonaphtalins, des Oxyazobenzols an sich. Sie waren noch unvollkommen. Es fehlte ihnen die Sulfogruppe. Das aus der Einwirkung des Meta-Phenylendiamins momentan hervorgehende Product stellte, als Mittelglied zwischen Anilingelb und Phenylenbraun, eine Verwendung in Aussicht.

Dies musste Griess interessiren.

Als ihn aber der Verfasser im April 1876[1]) besuchte, holte Griess eine Cigarrenkiste herbei und vor dem erstaunten Blick entstiegen ihr Röhren und Röhrchen in grosser Zahl, alle enthielten Azofarbstoffe der mannigfachsten Art und Zusammensetzung, alle durch die »Griess'sche Methode« erzeugt.

Viele von diesen waren bereits analysirt, keines auf seine färbenden Eigenschaften untersucht. Sogleich wurde der erste Färbeversuch angestellt. Unter den Farbstoffen befanden sich folgende, von Griess bezeichnet:

Salpetersaure Orthodiazobenzoësäure auf Phenol,
Diazophenylschwefelsäure (aus Sulfanilsäure) auf Phenol,
salpetersaures Diazobenzol auf Salicylsäure,
Metadiazobenzoësäure auf Dimethylanilin,
schwefelsaure Diazobenzoësäure auf Dimethylamidobenzoësäure,
salpetersaures Diazobenzol auf Diäthylamidobenzoësäure.

---

[1]) Aus dieser Zeit stammt auch das Bild von Peter Griess, mit dessen Reproduction Freunde und hervorragende Vertreter der Azofarbstoff-Industrie seine Lebensskizze ausgestattet haben.

Griess hatte also das Azofarbstoffgebiet bereits nach versc denen Richtungen hin in systematischen Angriff genommen, wie dies in seiner zu derselben Zeit erschienenen »Dritten Mittheilu angekündigt hatte. In seinen Händen befanden sich die Repräs tanten der Gruppen, deren Beschreibung später den Gegenstand sei Mittheilungen »Ueber die Einwirkung der Diazoverbindungen tertiäre Amine«[1]), »Ueber die Einwirkung einiger Diazosulfosäu auf Phenole«[2]) und »Ueber die Verbindungen der Diazobenzoësäu und andern aromatischen Diazosäuren mit Phenolen«[3]) gebildet hab Auch zog er sofort das Meta-Phenylendiamin und dessen Isomere sowie die Diamidobenzoësäuren, das Resorcin und das Orcin in d Kreis seiner Untersuchungen. Mit dem α-Naphtol scheint sich dama sein Entdecker merkwürdigerweise noch nicht beschäftigt zu haben.

Inzwischen entfaltete sich auch in englischen und französisch Fabriken eine rührige Thätigkeit. Noch war es still auf dem Markt Diese Ruhe war aber — wie man zu sagen pflegt — die Ruhe, welc dem Sturme vorangeht.

Da erschien — im Frühling 1876 — ein neuer Farbstoff in de Handel, das von Witt in der Fabrik von William, Thomas un Dower in Brentford bei London entdeckte und dargestellte Chrysoïdin[4] Der ein lebhaftes Orangebraun färbende, wasserlösliche, basische Farb stoff erregte Aufsehen. Er war nicht patentirt, sein Ursprung un bekannt. Hofmann[5]) trat, auf Anregung von Martius, in sein Untersuchung ein, und bald war das Räthsel seiner Constitution un Herstellung gelöst. Chrysoïdin ist Diamidoazobenzol, das Mittelglie zwischen Anilingelb und Phenylenbraun. Auf Zusatz von *m*-Phenylendiamin zu einer Lösung von salpetersaurem Diazobenzol scheidet sich sofort in reichlicher Menge ein tiefrother Niederschlag von Chrysoïdinnitrat ab. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4N_2, HNO_3 + C_6H_8N_2 = C_{12}H_{12}N_4, HNO_3.$$

Die Mittheilung Hofmann's über das Ergebniss seiner Untersuchung regte das Interesse der Fachkreise in hohem Grade an. Darin heisst es:

> »In der Darstellung des Chrysoïdins hat die Farbenindustrie in glücklichster Weise eine Reaction verwerthet, auf welche Griess im Laufe seiner klassischen Untersuchungen über die Diazokörper bereits mehrfach hinge-

---

[1]) Diese Berichte X, 525.
[2]) Diese Berichte XI, 2191.
[3]) Diese Berichte XIV, 2032.
[4]) Diese Berichte X, 350.
[5]) Diese Berichte X, 213.

wiesen hat. Aus diesen Untersuchungen weiss man, dass die Diazoverbindungen Amine und Amide fixiren . . . .

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass man eine ganze Reihe von dem Chrysoïdin analogen Farbstoffen gewinnt, wenn man nach dem oben angegebenen Verfahren andere Monamine und Diamine miteinander vereinigt, wenn man also statt des Phenylendiamins, Toluylendiamin und andere Diamine auf Diazobenzol einwirken lässt, und wenn man überdies das Diazotoluol, Diazoxylol etc. in Mitleidenschaft zieht.«

Das Interesse steigerte sich, als Witt[1]) bald darauf eine ausführliche Untersuchung über das Chrysoïdin und seine Umsetzungen veröffentlichte, worin gesagt war:

»Die Reaction ist eine ganz allgemeine und erstreckt sich auch auf die secundären und tertiären Metadiamidokörper . . . . Es eröffnet sich uns hier eine unabsehbare Reihe gelber Farbstoffe aller Schattirungen. Der Ton ihrer Färbung ist um so röther, je höher ihr Moleculargewicht ist.«

Mit dem Chrysoïdin war ersichtlich die Azofarbstoffindustrie in eine neue verheissungsvolle Phase ihrer Entwicklung getreten. Die »Griess'sche Methode« war hier zum ersten Male zur zielbewussten und erfolgreichen praktischen Anwendung gelangt. Auf dieser Bahn gab es kein Halten mehr. Die Diazoverbindungen zogen in die Fabriken ein.

Das liess nun auch ihren Entdecker Peter Griess nicht länger ruhen.

Gleich nach dem Erscheinen der Hofmann'schen Abhandlung schrieb er[2]) an seinen Lehrer und Freund, dass er sich ebenfalls schon seit längerer Zeit mit der Untersuchung des Chrysoïdin's und ähnlicher Farbstoffe beschäftigt und eine ganze Anzahl von Diamidoverbindungen auf ihr Verhalten gegen Diazoverbindungen untersucht habe, um womöglich das Gesetz aufzufinden, durch welches die Bildung färbender Körper bedingt sei. In dieser Beziehung sei er nun auch erfolgreich gewesen. Das Gesetz sei nämlich dieses: Die Bildung der Chrysoïdinfarbstoffe ist vollkommen unabhängig von der Natur der Diazoverbindungen, aber abhängig von der Constitution der Diamidoverbindungen, und zwar in der Weise, dass sie nur dann stattfindet, wenn die letzteren (mögen diese Säuren oder Basen sein) die beiden Amidogruppen, nach der Kekulé'schen Theorie, in der Metastellung (1 : 3) enthalten.

[1]) Diese Berichte X, 654.

[2]) Diese Berichte X, 388.

In der That hatte Griess schon zu jener Zeit einen gros Theil der Untersuchungen ausgeführt, über welche er Jahre spä in seinen Mittheilungen: »Ueber die Einwirkung von Diazosulfosäu auf primäre aromatische Amidoverbindungen«[1]) und »Ueber Azotrij basen«[2]) berichtet hat. In der ersten dieser Mittheilungen schild er eingehend die Einwirkung der Para-Diazobenzolsulfosäure auf isomeren Phenylendiamine und Diamidobenzoësäuren. Mit dem Pa Phenylendiamin verläuft die Reaction unter lebhafter Stickgasentwi lung und Bildung von Zersetzungsproducten. Mit Ortho-Phenyl diamin entsteht Azimidobenzol, nur das Meta-Diamin zeigt das norm Verhalten. Es erfolgt die glatte Bildung der Chrysoïdin-Monosul säure. Ganz analog verhalten sich die Diamidobenzoësäuren.

In der Abhandlung: »Ueber Azotripelbasen« werden Disazofar stoffe beschrieben, welche durch Einwirkung von Diazobenzol, Diaz toluol, Para-diazobenzolsulfosäure und Meta-Diazobenzoësäure a Chrysoïdin und dem Chrysoïdin verwandte Farbstoffe entstehen. D Industrie hat diese Hinweise mehrfach verwerthet.

Auch stammen aus jener Zeit die Beobachtungen, welc Griess[3]) in seiner Mittheilung: »Ueber die Einführung der Diaz gruppe in sogen. aromatische Para-Verbindungen« niedergelegt ha Darin erwähnt er, dass, im Anschluss an seine Versuche über da Verhalten von Diazoverbindungen gegen die isomeren Diamine, e naturgemäss auch das Verhalten von Diazoverbindungen gegen solch bisubstituirte Benzole untersucht habe, welche die Hydroxylgrupp enthalten. Er habe sich aber überzeugt, dass eine ähnliche Gesetz mässigkeit oder Regel sich noch beim Resorcin, Hydrochinon un Brenzcatechin geltend mache, aber bei mehreren disubstituirte Benzolderivaten, welche nur eine Hydroxylgruppe enthalten, durchau unanwendbar sei. Besonders habe er damals das Verhalten der dre isomeren Oxybenzoësäuren gegen *p*-Diazobenzolsulfosäure geprüft und festgestellt, dass nicht allein die Meta- und Ortho-Oxybenzoësäure, sondern »sogar auch die Para-Oxybenzoësäure« fähig sei, sich mit der genannten Diazoverbindung zu einer gut charakterisirten Azosäure zu vereinigen.

So hatte sich Griess schon am Beginne der neuen Periode der Azofarbstoff-Industrie von den Banden des Vorurtheils freigemacht, welches den Eingriff der Azogruppe nur bei »unbesetzter Parastellung« für möglich hielt, ein Vorurtheil, nach dessen Hinwegfall die Darstellung von Orthoamidoazoverbindungen, von Azofarbstoffen aus Para-Kresol, von Combinationen der Para-Phenolsulfosäure möglich

[1]) Diese Berichte XV, 2183.
[2]) Diese Berichte XVI, 2028.
[3]) Diese Berichte XVII, 338.

urde. Aus letzteren ging dann die werthvolle Gruppe der Diamin-rbstoffe hervor.

In dieser Mittheilung ist noch die Angabe bemerkenswerth, dass rschiedene Diazoverbindungen gegen ein und dasselbe Phenol, oder gen ein und dieselbe Amidoverbindung, ein ganz verschiedenes Ver-lten zeigen. So sei oft die Para-Diazophenolsulfosäure, im Gegen-tz zu fast allen andern Diazoverbindungen, nicht fähig, mit Phenol ch zu verbinden. Und an einer andern Stelle zeigt Griess [1]), in ner Mittheilung »Ueber die Einwirkung von Diazosulfosäuren auf rimäre aromatische Amidoverbindungen«, dass bei der Einwirkung on Para-Diazobenzolsulfosäure auf salzsaures Anilin, Ortho- und leta-Toluidin, im Voraus nicht zu erwartende Vorgänge sich ab-pielen. Mit salzsaurem Anilin in wässriger Lösung entsteht von der midoazobenzolsulfosäure nur eine geringe Menge, im günstigsten 'alle kaum 20 pCt. der angewandten Diazoverbindung. Ueberwiegend itt Rückbildung von Sulfanilsäure und Bildung von Diazobenzol-hlorid ein. Bei Anwendung von salzsaurem Ortho-Toluidin sind in leicher Weise die Hauptproducte der Reaction: Sulfanilsäure und)rtho-Diazotoluolchlorid. Dagegen verläuft mit Meta-Toluidin die Jmsetzung hauptsächlich in normaler Weise, unter Bildung der Sulfo-äure der entsprechenden Amidoazoverbindung.

Im Gegensatze zu diesen Aminen der Benzolreihe vereinigen sich ber die isomeren Naphtylamine, wie auch deren Sulfosäuren, völlig latt, ohne Bildung von Nebenproducten, mit der Para-Diazobenzol-ulfosäure. Man kann die freien Basen oder deren salzsaure Salze nwenden, in der Kälte oder in der Wärme operiren. Diese That-achen sind von der Industrie, insbesondere für die Darstellung chwarz färbender Disazofarbstoffe, reichlich verwerthet worden.

Aus Allem diesem geht hervor, dass auch auf dem Gebiete der »Griess'schen Methode« und ihrer tausendfältigen Anwendungen Ge-setze nur mit Vorsicht proclamirt werden sollen, und dass bei jedem neuen Falle der Versuch über die Richtigkeit der Voraussetzung zu entscheiden hat. Griess selbst war der Erste, dies zu erkennen. Er ging den sicheren, empirischen Weg.

Wenden wir uns nun wieder zurück zum Jahre 1876. Im November dieses Jahres brachte die Firma Poirrier in St. Denis eine Reihe neuer Farbstoffe unter dem Namen Orangés auf den französischen Markt, im Frühjahr 1877 erschienen sie in Deutschland. Sie waren die Salze von Farbstoffsäuren und färbten im sauren Bade feurig orangefarbene Töne, wie man sie zuvor nur mit Anwendung gelber Hölzer oder des Flavins unter Zusatz von Cochenille, wenn auch nicht von gleicher Schönheit, erzeugen konnte. Sie bedurften

---

[1]) Diese Berichte XV, 2183.

aber keiner Beizen. In Wasser waren die Farbstoffsäuren lösli ganz unähnlich den bis dahin bekannten Nitrofarbstoffen, sie färbt nicht ab und waren nicht flüchtig — kurz ein Ensemble von Eige schaften, wie es der Färberei noch durch keinen Theerfarbstoff da geboten war. Das grosse Aufsehen, welches sie erregten, war g rechtfertigt. Das Bedürfniss nach solchen Farbstoffen war vorhande Phenolfarbstoffe, färbend in saurem Bade, waren vor Jahresfrist den Handel getreten, die Eosine hatten dem Kampf mit der Cochenil präludirt. Zum Nüanciren, zur Erzeugung gelblicher Scharlachtön bedurfte man ähnlich färbender, gelber oder orangerother Farbstof säuren. Man griff zum Dinitronaphtol, zum Hexanitrodiphenylamin doch genügten diese nicht den Anforderungen des Färbers.

Noch fehlten wenige Monate bis zu dem Erscheinen des Deutsche Patentgesetzes. Auch in England und Frankreich waren die neue Farbstoffe nicht patentirt. Man kannte nicht ihren Ursprung noc den Namen ihres Entdeckers: Roussin. In den Laboratorien de Farbstofffabriken richtete man überall an die vogelfreien Gäste di chemische Frage nach ihrer Herkunft. Bei der Tortur mit Zinn un Salzsäure gaben sie die Antwort.

Orange I spaltete sich in Sulfanilsäure und α-Amido-α-naphtol,
» II » » » Sulfanilsäure und α-Amido-β-naphtol,
» III » » » Sulfanilsäure und p-Amido-dimethylanilin.

Es waren also Azofarbstoffcombinationen aus p-Diazobenzolsulfosäure mit den isomeren Naphtolen und Dimethylanilin. Das überraschend Neue in ihnen war das Naphtol. Mit glücklichem Griffe hatte der Erfinder dieses werthvolle Bauelement, in Form seiner leicht zugänglichen Isomeren, zur getrennten Anwendung gebracht. Die Sulfogruppe hatte den Farbstoff mit der für die Färberei erforderlichen Löslichkeit, dem Säurecharakter und der Beständigkeit ausgestattet.

Von dem Erscheinen dieser Roussin-Poirrier'schen Farbstoffe an datirt die Periode der sulfonirten Naphtol-Azofarbstoffe. Jetzt tritt die »Griess'sche Methode« in ihre volle Erscheinung. Die Fabrication der Naphtole, der Amidosulfosäuren beginnt. Der Sturm ist entfesselt. Weiter treibt er die Industrie auf der Bahn der Analogie. Bis jetzt sind die Farbstoffe nur noch gelbroth, aber das Roth darin ist leuchtend, die Griess'sche Combination aus Sulfanilsäure und Phenol färbte rein gelb. Also nur noch einen kleinen Schritt weiter, die Amidobenzolsulfosäure durch die Amidonaphtalinsulfosäure ersetzt und der erste, werthvolle rothe Azofarbstoff, das »Echtroth»[1]) oder »Roccelline« ist entdeckt. Damit beginnt —

[1]) Badische Anilin- und Soda-Fabrik D. R.-P. No. 5411 (1878).

nde 1877 — der ernste Kampf des Kunstproductes mit der Cochenille ıd Orseille.

In gleicher Weise wird das später erscheinende Orange IV von oirrier als eine Combination der Sulfanilsäure mit dem Diphenylnin, das Chrysoïn als eine analoge Azocombination der Sulfanilsäure it dem Resorcin erkannt.

Gleichzeitig hatte auch die Wissenschaft ihren Blick auf die ›uen Erscheinungen in der Farbstofftechnik gerichtet.

Im Sommer 1877 berichtete Hofmann[1]) »Ueber einen neuen arbstoff« aus der Reihe der Poirrier'schen Producte. Er stellte ›ssen Zusammensetzung und Eigenschaften fest. Die Interpretation ›r für die Farbstoffsäure ermittelten Formel $C_{16}H_{12}N_2SO_4$ führte n zu der Erklärung:

»Es konnte nicht bezweifelt werden, dass hier ein ähnlich gebildeter Körper vorliege wie das Chrysoïdin. Hr. Griess hat bereits nachgewiesen, dass die Diazokörper ihre Verbindungsfähigkeit durch die Sulfogruppe nicht einbüssen, dass sie auch, wie bereits bemerkt, ausser Aminen Phenole fixiren können. Die Diazobenzolverbindung des Phenols hat Hr. Griess selber dargestellt . . .

Ein Körper von der angegebenen Formel konnte daher entstanden sein durch Vereinigung von 1 Mol. Naphtol sulfosäure mit 1 Mol. Diazobenzol,

$$C_{10}H_8SO_4 + C_6H_4N_2 = C_{16}H_{12}N_2SO_4,$$

und diese Substanz konnte in zwei Modificationen aufgetreten sein, je nachdem man von der Sulfosäure des α-Naphtols oder β-Naphtols ausgegangen war.

Oder aber es konnte sich eine Azosulfanilsäure mit einem der Naphtole verbunden haben,

$$C_6H_4N_2SO_3 + C_{10}H_8O = C_{16}H_{12}N_2SO_4,$$

und es waren auch hier wieder mehrere Modificationen möglich. Oder es konnte endlich Diazonaphtalin und eine der Phenolsulfosäuren,

$$C_{10}H_6N_2 + C_6H_6SO_4 = C_{16}H_{12}N_2SO_4,$$

oder Azonaphtylaminsulfosäure und Phenol,

$$C_{10}H_6N_2SO_3 + C_6H_6O = C_{16}H_{12}N_2SO_4,$$

als Baumaterial verwendet worden sein.

Das zugänglichste Material schien das Diazobenzol und eine der Naphtolsulfosäuren zu sein« . . .

Durch einen synthetischen Versuch mit Diazobenzolnitrat und ler Schäffer'schen α-Naphtolsulfosäure wird dann die Richtig-

[1]) Diese Berichte X, 1378.

keit dieser Interpretation geprüft und ein Farbstoff erhalten, dess Silbersalz die erwartete Zusammensetzung zeigt uud dessen Farbsto säure in den schönen haarfeinen Nadeln krystallisirt, welche aus de untersuchten Handelsproducte dargestellt worden waren.

War hier auch nur ein dem werthvollsten Gliede in der Reil der Poirrier'schen Farbstoffe, dem Orange II, isomerer Farbstc erhalten worden, so hatte doch diese Untersuchung alle denkbare Wege zur Darstellung des Orange II und aller seiner Isomeren vo gezeichnet und zum ersten Male in der Litteratur auf die folgenreicl Verwendung der Naphtolsulfosäuren hingewiesen.

Diese Folgen traten sofort ein. In allen Laboratorien der Farl stofffabriken sulfonirte man die isomeren Naphtole nach der vo Schäffer[1]) gegebenen Vorschrift. Man löste in dem doppelten Ge wichte concentrirter Schwefelsäure und erwärmte auf dem Wasser bade, bis vollständige Lösung eingetreten war und beim Vermische mit Wasser keine Abscheidung von Naphtol mehr erfolgte.

Aber nur die Sulfosäure des β-Naphtols lieferte befriedigende Re sultate, von ihren Isomeren wandte man sich ab.

Man ging dann weiter und stellte Disulfosäuren des β-Naphtol dar. Es war eine epochemachende Entdeckung, als man nun fand[2]) dass aus den Diazoverbindungen des Anilins und seiner Homologen bis hinauf zu dem durch die Hofmann'sche »Atomwanderung« erzeugten Cumidin, durch Combination mit zwei isomeren Disulfosäuren des β-Naphtols zwei Farbstoffreihen entstanden, in denen die gleich zusammengesetzten Glieder durch ihren Farbenton sich auffallend von einander unterschieden. Die von der einen Säure derivirenden Farbstoffe färbten röther als ihre Isomeren. Unter ihnen befanden sich scharlachrothe Farbstoffe von einer Reinheit des Farbentons, einer Beständigkeit und einem so niederen Herstellungspreise, dass sie sofort als siegreiche Rivalen der Cochenille sich ankündigten.

Der industrielle Erfolg der »Höchster Ponceaux« hatte aber eine weitere Wirkung. Man wusste jetzt, dass es nicht nur auf das Vorhandensein und die Zahl, sondern auch auf die Stellung der Sulfogruppen ankomme. Den Einfluss der Isomerie auf den Farbstoffcharakter hatte man kennen gelernt. Auch der Einfluss der Homologie war in die sichtbare Erscheinung getreten. Stieg man in den Farbstoffreihen aufwärts, so gelangte man mit zunehmendem Moleculargewichte der homologen Componenten von Gelb zu Roth, zu Violet. Alles dieses regte zu Versuchen an, das gewonnene Terrain zu erweitern und auszubauen, um allmählich den natürlichen Farbstoffen Grund und Boden abzugewinnen. Eine systematische Forschung auf

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **152**, 293.

[2]) Meister, Lucius & Brüning, D. R.-P., No. 3229 (1878).

wissenschaftlicher Grundlage begann, man vergrösserte die Zahl der jüngeren theoretisch geschulten Hülfskräfte, suchte und fand Bereitungs- und Trennungsmethoden für die zum Aufbau des Moleküls erforderlichen Amine, Phenole und deren Sulfosäuren.

So entdeckte man eine bis dahin verborgen gebliebene, der Schäffer'schen Monosulfosäure des β-Naphtols weit überlegene Isomere[1]), die »Croceïnsäure«. Aus der Naphtionsäure erzeugte man, auf Griess'schem Wege, die zugehörige α-Naphtol-mono-Sulfosäure[2]) und erkannte ihren hohen Werth als Farbstoffcomponente[3]). — Zusehends verfeinerte sich die Arbeitsweise des Technikers, in der Erzeugung besserer und billigerer Producte fand sie ihren Ausdruck. Diese Bestrebungen wurden von der Wissenschaft unterstützt und führten insbesondere zu der Erforschung des weitausgedehnten Gebietes des Naphtalins, zu der Kenntniss, Erkenntniss und Verwerthung der isomeren Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren, der Dioxynaphtaline, Amidonaphtole und der Sulfosäuren dieser Körper. Mehr und mehr wurde das Naphtalin zur unerschöpflichen Quelle der Azofarbstoffe.

Nach einer anderen Richtung hin war schon 1877 eine Erweiterung des Azofarbstoffgebietes angebahnt worden. Auf der Naturforscher-Versammlung zu München, unter dem Vorsitze von Peter Griess, wurde eine Mittheilung[4]) gemacht, zu welcher die früher erwähnte Untersuchung von Griess über die synthetische Darstellung des Phenolbidiazobenzols den unmittelbaren Anlass gegeben hatte. Es konnte damals noch fraglich erscheinen, ob der Eingriff des Diazobenzols in der Benzol- oder in der Phenolseite des Oxyazobenzols erfolgt war. Die Darstellung einer dem Phenolbidiazobenzol isomeren Verbindung aus Phenol und der Diazoverbindung des Amidoazobenzols beseitigte den Zweifel. Zugleich wurde darauf hingewiesen, dass die Diazoverbindung des Amidoazobenzols sich genau wie Diazobenzol verhalte und insbesondere, wie dieses, sich mit Phenolen und Aminen vereinigen lasse. Der Blick auf eine ungemein grosse Klasse von farbigen Verbindungen wurde eröffnet.

Die Industrie folgte der gegebenen Anregung und bald erschienen im Markte werthvolle Disazofarbstoffe[5]) von grosser Färbekraft, hergestellt aus dem Amidoazobenzol und dessen schon damals als Curcuma-Ersatz unter dem Namen »Echtgelb«[6]) verwertheten Sulfosäuren in

---

[1]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R.-P., No. 18027 (1881).

[2]) Diese Berichte XIII, 1949.

[3]) Verein chem. Fabriken, D. R.-P. No. 26012 (1883).

[4]) Diese Berichte X, 2230.

[5]) Diese Berichte XIII, 800.

[6]) Badische Anilin- und Soda-Fabrik 1877.

Combination mit β-Naphtol und dessen Sulfosäuren. Naturgemäss ging man dann dazu über, nach Griess'scher Methode Amidoazokörper aller Art aufzubauen, und mit Phenolen zu ähnlichen Disazofarbstoffen zu vereinigen. Hier zeigte es sich, dass, je schwerer das Molekül, desto dunkler der Farbenton wurde; durch die braunvioletten Nüancen der Orseille gelangte man weiter bis zu dem tiefen Schwarz des Blauholzes, als man α-Naphtylamin als Zwischenglied in die dreigliedrige Kette dieser Farbstoffe einfügte.

Auch über Farbstoffe dieser Art hat Griess umfassende Untersuchungen angestellt und in seiner früher erwähnten Mittheilung[1]): »Ueber Azotripelbasen« einige Combinationen des Amidoazobenzols und der Amidoazobenzolsulfosäure mit Metadiaminen näher beschrieben. Durch Vereinigung mit Chrysoïdin erhielt er »Quadrupel-Verbindungen.«

Es muss begreiflich erscheinen, dass Griess auf die erste Kunde von den im Vorstehenden flüchtig geschilderten Erfolgen seiner Methode ihre Tragweite vorahnen musste. Es war natürlich, dass er selbst Antheil an der reichen Ernte nehmen wollte, die aus seinen Arbeiten hervorging. Die Sulfanilsäure war schon in fremden Händen, die von ihm in derselben Mittheilung von 1876 als combinationsfähig bezeichnete Pikraminsäre — seine Jugendliebe — war noch frei. Mit rastloser Energie ging er an das Werk, um zahlreiche Farbstoffcombinationen mit dem Diazodinitrophenol und andern Gliedern aus der Reihe der Diazophenole darzustellen und auf ihren praktischen Werth prüfen zu lassen. Durch seinen alten Freund Gerland, damals in Macclesfield, setzte er sich mit einer englischen Firma in Verbindung und, im Einverständniss mit derselben, trug er seine Arbeitsresultate der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur technischen Verwerthung an. Erregten auch die von ihm eingesandten Farbstoffe bei näherer Prüfung nur wenig sanguinische Erwartung, so wurde doch in die gemeinsame Durchsichtung seines Arbeitsfeldes eingetreten und eine grosse Fülle seiner neuen Verbindungen in näheren Augenschein genommen. Hierbei zeigte sich die interessante Thatsache, dass einige dieser Farbstoffe mit beizenfärbenden Eigenschaften ausgestattet waren, insbesondere färbte der Azokörper aus der Diazoverbindung der Orthoamido-paraphenolsulfosäure und β-Naphtol in Gegenwart von Thonerde- und Zinnbeizen schöne und lichtbeständige rothe Nüancen. Die schön krystallisirte Thonerde-Verbindung fluorescirte in wässriger Lösung ähnlich wie Purpurin in Alaunlösung, eine bei Azokörpern ungewöhnliche Erscheinung. Es war dies der erste Repräsentant der erst in neuerer Zeit zu hoher Geltung gelangenden »beizenfärbenden Azofarbstoffe«.

[1]) Diese Berichte XVI, 2028.

Griess drängte zur Patentirung. Das englische Patent[2]) wurde am 4. October 1877, das deutsche Patent[3]) am 12. März 1878, (gleichzeitig mit dem »Echtroth«-Patente) eingereicht. Für letzteres hatte Griess einen Entwurf ausgearbeitet, der nur zum Theil für die Patentschrift verwerthet werden konnte. Dieser Entwurf zu dem ersten deutschen Azofarbstoffpatente besitzt ein historisches Interesse und möge hier, in seinem allgemeinen Theile, wie ihn Griess geschrieben, seine Stelle finden.

Beschreibung eines Verfahrens zur Darstellung gelber, rother, violetter, brauner und anderer Azofarbstoffe vermittelst Diazophenole.

Azofarbstoffe, welche vermittelst des von mir entdeckten Diazobenzols und einiger analogen Diazoverbindungen dargestellt worden sind, existiren bereits in einer beträchtlichen Anzahl, und es sind diese theils durch mich, theils durch andere Chemiker bekannt geworden. Obwohl die meisten von ihnen nur ein theoretisches Interesse beanspruchen dürfen, so haben doch einige derselben bereits eine praktische Verwendung gefunden. Es möchte für den vorliegenden Zweck am geeignetsten sein, wenn ich alle die bis jetzt bekannten, vermittelst Diazoverbindungen erhaltenen Körper, für welche man einen Farbstoffcharakter nachgewiesen hat, in historischer Reihenfolge zusammenstelle, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob dieselben in der Praxis eine Verwerthung gefunden haben oder nicht.

1. Phenoldiazobenzol und Phenolbidiazobenzol (von mir durch Einwirkung von kohlensaurem Barium auf salpetersaures Diazobenzol erhalten. Phil. Transact. III 1864, 689. Ann. Ch. Ph. 137, 84).
2. Amidodiphenilimid, Amidoazobenzol oder Anilingelb (von Martius und Griess durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin dargestellt. Berl. acad. Ber. 1865, 633; und später von Kekulé aus Diazoamidobenzol oder salpetersaurem Diazobenzol und salzsaurem Anilin. Zeitschr. f. Chem. 1866, 689. Lehrbuch der Org. Chem. von Kekulé II, 728).
3. Nitroäthylazophenyl (von V. Meyer aus salpetersaurem Diazobenzol und Kaliumnitroäthan erhalten, und analoge Körper: Ber. deutsch. chem. Ges. 1876, 384.)
4. Chrysoïdin (durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Metadiamidobenzol dargestellt, von Caro und Witt entdeckt, und zuerst beschrieben von A. W. Hofmann. Ber. deutsch chem. Ges. X, 213).
5. Azobenzol-Diäthylamidocarboxylbenzol und ähnliche Verbindungen (von mir durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol und dessen Carboxyl- und Sulfosubstitutionsproducten auf verschiedene tertiäre Amine erhalten. Ber. deutsch. Ges. X, 525).

---

2) Engl. Pat. 1877, No. 3698.

3) Peter Griess, D. R.-P. No. 3224.

6. Orangegelber Farbstoff des Handels, beschrieben von A. W. Hofmann und von ihm durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Naphtolsulfosäure dargestellt. Ber. deutsch. chem. Ges. X, 1380.
7. Methyldioxyazobenzol (von Typke aus salpetersaurem Diazobenzol und Orcin erhalten. Ber. deutsch. chem. Ges. X, 1579.)
8. Azofarbstoffe von noch unbekannter Natur, welche vermittelst der Einwirkung von Schwefelsäure auf mehrere Azoverbindungeu entstehen. Witt, Ber. deutsch. chem. Ges. X, 1509; und Typke daselbst X, 1582.

Die vorstehende Tabelle zeigt nicht allein, dass fast alle die bekannten, in Rede stehenden Azofarbstoffe vermittelst des salpetersauren Diazobenzols erhalten worden sind, sondern sie liefert ferner auch den Beweis dafür, dass die sehr wichtige und eigenthümliche Klasse von Diazoverbindungen, welche sich von den Nitrophenolen ableiten, und deren erste Repräsentanten ebenfalls von mir aufgefunden wurden, bis jetzt noch nicht als Ausgangspunkt zur Erzeugung von Farbstoffen gedient haben. Ich betrachte es nuu als meine Entdeckung, dass die Diazoverbindungen, welche sich von den nitrirten Phenolen und ihren Chlor-, Brom-, Jod-, Carboxyl- und Sulfosubstitutionsproducten, sowie von den Homologen und Analogen derselben ableiten, bei ihrer Einwirkung auf alkalische Lösungen verschiedener Phenole und deren Substitutionsderivate ebenfalls Azofarbstoffe liefern, und dass dieselben mit Eigenschaften begabt sind, welche für sie eine bedeutende technische Verwendung in Aussicht stellen.

Im Nachstehenden gebe ich ein Verzeichniss aller derjenigen substituirten Diazophenole und Phenole, durch deren gegenseitige Vereinigung ich bis jetzt Farbstoffe von hervorragender praktischer Bedeutung erhalten habe.

1. Diazophenole.

Diazonitrophenol (Griess, Ann. Ch. Ph. **113**, 201).

Diazonitrochlorphenol (Griess, daselbst **113**, 201).

Diazonitrobromphenol (von mir, aus der v. Laurent, Rev., Scient. VI, 65, beschriebenen Binitrobromphenylsäure, nach bekannten Methoden dargestellt. Vergl. auch Körner, Ann. Chem. Ph. **137**, 205).

Diazodichlorphenol (Schmitt und Glutz, Ber. deutsch. chem. Ges. II, 52).

Diazodinitrophenol (Griess, Ann. Chem. Ph. **163**, 201 folg.).

Diazosulfophenol (Bennewitz, Jour. prakt. Chem. VIII, 52: Post, Ber. deutsch. chem. Ges. VII, 166, Anmerk. Auch von mir, nach bekannten Methoden, aus dem von Kolbe und Gauhe beschriebenen: Ann. Chem. u. Ph. **147**, 71, Nitrosulfophenol dargestellt).

Diazosalicylsäure (Schmitt, Jahresber. 1864, 384).

Orthodiazosulfophenol (aus dem von Post, Ber. deutsch. chem. Ges. VII, 164, beschriebenen Orthoamidosulfophenol nach bekannter Methode dargestellt).

Diazojodsulfophenol (von mir aus dem von Armstrong und Brown beschriebenen Jour. Chemc. Soc. New Jer. X, 870, Jodnitrosulfophenol nach bekannten Methoden gewonnen).

Diazonitrokresol (von mir aus dem von Martius und Wichelhaus: Ber. deutsch. chem. Ges. II, 206, beschriebenen Dinitrokresol in bekannter Weise erhalten).

2. Phenole.

Phenol.
Kresol aus Steinkohlentheeröl.
α-Naphtol (Griess, Phil. Transact. III, 1864, 717).
β-Naphtol (Schaeffer, Ann. Chem. Ph. **152**, 282).
α-Sulfonaphtol (Schaeffer daselbst **152**, 294).
β-Sulfonaphtol (Schaeffer daselbst **152**, 296).
Resorcin.
Orcin.
Dioxynaphtalin (Dusart, Ann. Chem. Ph. **144**, 124).
Dioxysulfonaphtalin (von mir durch Erhitzen auf 100° von 1 Theil Dioxynaphtalin und 2 Theilen englischer Schwefelsäure erhalten).

Es ist bemerkenswerth, dass alle die Farbstoffe, welche durch Einwirkung der oben verzeichneten Diazophenole auf Phenol, Kresol, Resorcin und Orcin entstehen, gelb, orange oder braun sind, wogegen vermittelst dieser Diazoverbindungen aus α-Naphtol, β-Naphtol und Dioxynaphtalin, sowie deren Sulfoderivaten nicht allein braune, sondern auch violette und rothe Farbstoffe erhalten werden.

In der Deutschen Patentschrift, welche aus diesem ersten Entwurfe hervorgegangen ist, findet sich die allgemeine und specielle Darstellungsmethode der Diazophenol-Farbstoffe ausführlich beschrieben. Die für die technische Anwendung der »Griess'schen Methode« ertheilte, allgemeine Vorschrift hat bis heute keine wesentliche Abänderung erfahren. Der Zersetzlichkeit der Diazoverbindungen beugte man in der Folgezeit durch Eiskühlung vor. In den Patentschriften begnügte man sich mit der Nennung der Componenten.

Die Erfindung von Griess ist nicht erfolgreich gewesen. Nur die gelbbraunfärbende Combination aus Diazodinitrophenol und Phenol ist vorübergehend in den Handel getreten. In England wurde sie als »Lancaster Yellow« von Seidenfärbern verwendet. Theils war es der hohe Herstellungspreis, theils der Mangel an hervorstechenden Eigenschaften, welche die Concurrenz der einzelnen Glieder dieser Farbstoffgruppe mit den alten oder in rascher Folge sich herandrängenden neuen Farbstoffen behinderten. Auf keinem Industriegebiete hat sich mehr als auf dem der Azofarbstoffe der Satz be-

währt, dass das Bessere der Feind des Guten sei. Bei diesem Ringen des Besseren mit dem Guten ist aber auch manches wohl a taubes Gestein auf die Halde gestürzt worden, was einer Nachlesewerth ist. Nicht unmöglich, dass auch die Griess'schen Diazophenolfarbstoffe noch einmal zu Ehren kommen, vielleicht in veränderte Gestalt, wenn der noch immer steigenden Fluth der Erfindungen eins die Ebbe gefolgt sein wird.

Griess wurde nicht entmuthigt. Unverdrossen arbeitete e weiter, stellte Farbstoff auf Farbstoff dar, sandte seine analysenreinen meist schon analysirten Präparate, von minimalen, selbst gemachtei Ausfärbungen begleitet, zur technischen Prüfung ein. Dem Beta Naphtol und dessen Sulfosäuren widmete er nun seine ganze Aufmerksamkeit. Nachdem er erkannt hatte, dass die Hydroxylgruppe den Diazophenol-Farbstoffen einen wandelbaren Charakter verleihe, dass, in Folge der durch sie bedingten Salzbildung, die im gebrochenen Seifenbade erzielten Seidenfärbungen bei der nachfolgenden Säure-Avivage ihren Farbenton veränderten oder »umschlugen« und, umgekehrt, die im sauren Bade erhaltenen Wollfärbungen beim Seifen und Walken ganz andere Nüancen annahmen, ging er dazu über, den Hydroxyl-Wasserstoff durch Alkyle zu ersetzen. Er stellte Farbstoffe aus den Diazophenoläthern und deren Derivaten dar. Und überraschend war die Wirkung des Ersatzes. Nicht nur zeigten die neuen Farbstoffe die gewünschte Indifferenz oder »Säureechtheit«, sondern der wohlthätige Einfluss des Austausches von Hydroxyl gegen Methoxyl oder Aethoxyl äusserte sich noch in einer Steigerung des Farbentons in der Richtung von Gelb nach Roth und Violet. Viel bedeutender war diese Steigerung als die, welche die Einfügung von Methyl- oder Aethylgruppen in den Benzolkern der Oxyazobenzolderivate bis dahin hatte erkennen lassen.

Eine neue Reihe homologer Farbstoffcomponenten war der Industrie zugeführt. Und dabei liess sich voraussehen, dass durch eine Häufung der Methoxy- oder Aethoxygruppen eine noch weitergehende Wirkung erzielt werden könnte. Man durfte an die Synthese von blauen Azofarbstoffen denken.

Die Technik hat diese Beobachtungen von Griess zu ihrem dauernden Besitzthum gemacht. Man verdankt ihnen z. B. die spätere Einführung der Dianisidin- und der Aethoxybenzidin-Farbstoffe, die Ausstattung des Chrysophenins mit seiner Indifferenz gegen Alkalien. Zunächst fanden sie aber nur zur Darstellung von Anisol-Farbstoffen Verwerthung.

Unter den im Laufe des Jahres 1878 an die Badische Anilin- und Sodafabrik eingesandten Präparaten befand sich eine Reihe scharlachrother Farbstoffe von tadellos färbenden Eigenschaften, wetteifernd an Glanz und Feuer mit den Scharlachfarben der Höchster Farbwerke.

auf diese Sendung hat Griess[1]) später direct hingewiesen und in einer bereits erwähnten Mittheilung: »Ueber die Verbindungen der Diazobenzoësäure und anderen aromatischen Diazosäuren mit Phenolen« die Combinationen der Amidoanissäure mit dem β-Naphtol und dessen Mono- und Disulfosäure ausführlich beschrieben. Auch erwähnt er daselbst, dass er ähnlich constituirte Säuren durch Einwirkung von Diazoäthylsalicylsäure auf β-Naphtol und dessen Sulfosäuren erhalten habe. Dieselben seien ebenfalls sehr schön scharlachrothfärbende Farbstoffe, für welche und für die entsprechenden Methylverbindungen, wenn er sich nicht täusche, eine technische Verwendung in Aussicht stehe.

Dem Farbstofftechniker wird es ohne Weiteres einleuchten, dass an eine Verwendung von Anissäure und Methyl- und Aethylsalicylsäure zur Herstellung von Concurrenzproducten der Xylidinponceaux i. J. 1878 nicht gedacht werden konnte, zumal da damals Paroxybenzoësäure und Salicylsäure der Technik noch unzugänglich waren.

Unter der eingesandten Farbstoffreihe befanden sich aber auch Combinationen des Anisidins, seiner Homologen und deren Sulfosäuren mit dem β-Naphtol und dessen Sulfosäuren, sowie entsprechende Farbstoffe aus isomeren Amidonaphtoläthern und deren Sulfosäuren. Die Anisolfarbstoffe färbten prächtig roth, die Naphtolätherderivate violet, der Orseille ähnlich.

Hier lag die Sache anders. Gewinnung und Preis der Ausgangsmaterialien konnte keinen unüberwindlichen Bedenken begegnen.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik[2]) reichte eine deutsche Patentanmeldung auf: »Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Diazoanisolen auf Naphtol- und Naphtolsulfosäuren« ein, worin u. A. gesagt ist, dass sich, durch den wesentlichen Einfluss der Aethergruppen auf Farbe und Beständigkeit, die Anisolfarbstoffe vortheilhaft von den bereits bekannten Farbstoffen unterscheiden, welche aus den Diazoderivaten der entsprechenden Phenole oder Kohlenwasserstoffe dargestellt werden. So entständen rothe, cochenilleähnliche Farbstoffe aus den Diazoverbindungen der Phenol- und Cresoläther, und violette, orseilleähnliche Farbstoffe aus den Naphtoläthern und deren Sulfosäuren, während unter analogen Bedingungen orangegelbe Farbstoffe aus dem Diazobenzol und Diazotoluol, sowie rothe Farbstoffe aus Diazonaphtalin erhalten worden seien.«

Das englische Patent[3]) war schon einige Wochen früher, am 20. November 1878, eingereicht worden.

Möge es hier dem Verfasser gestattet sein, einer wehmüthigen Erinnerung an den Dahingeschiedenen nachzugeben, welche dieses

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2032.

[2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. No. 12451.

[3]) Griess, Engl. Pat. 1878, No. 4726.

Datum in ihm erweckt. Von einer schweren Krankheit, die ihn a einer Reise in England befallen hatte, langsam genesend, fand er d treuen Freund bei seiner Seite. Unvergesslich wird ihm die rühren Sorgfalt bleiben, mit der Griess ihn pflegte, ermuthigte, un herführte, das gesunkene Lebensinteresse in ihm wieder anfachte. V einem Spaziergang in der milden Novembersonne an dem Meere gestade in Hastings wieder heimkehrend, musste ein enger Durchgan passirt werden. Griess springt plötzlich voraus und breitet sich au so weit er nur kann, um mit seinem Körper den Freund vor de schädlichen Luftzug zu behüten. Dies nur ein Beispiel seiner Herzens güte. Der eisenfeste Mann fühlte und empfand tief. Was er einma mit seinem Sinn und Gemüthe erfasst hatte, das hielt er fest. We ihm zuerst entgegentrat, der mochte ihn wohl für schroff halten Fremden gegenüber war er nicht mittheilsam. Doch war dies nu die linkische Verlegenheit, die dem Manne noch von seiner Jugendzeit her anhaftete, der Grundton seines kindlich-weichen Herzens wa Wohlwollen und Gerechtigkeit gegen Jedermann. Dem Freunde blieb er ein Freund.

Doch wieder zurück zu seinem Lebenswerke.

Von den in seinen Patenten beschriebenen Farbstoffen sind die Combinationen des Ortho-Anisidins und dessen Sulfosäure mit dem β-Naphtol und Sulfosäuren des β-Naphtols unter dem Namen »Anisolroth« nnd anderen Bezeichnungen in den Handel gekommen und von den Färbern mit Beifall begrüsst worden. Auch Farbstoffe[1]) aus dem Amidophenetol und den Amidocresoläthern fanden Verwendung. Der theure Herstellungspreis dieser Farbstoffe hat aber bei dem unaufhaltsam sinkenden Verkaufspreise der schliesslich ganz aus Naphtalin aufgebauten ähnlichen Farbstoffe eine dauernde Besitznahme des Marktes nicht gestattet.

Beide Griess'schen Patente sind kurz vor seinem Tode mit seinem Einverständniss erloschen.

Er hatte gepflügt, aber nicht geerntet.

Das durch seine Arbeiten der Industrie zugeführte Paranisidin ist auf dem Gebiete der modernen Heilmittel zu der Darstellung des Thallins verwerthet worden. Die Amidonaphtoläther haben erst in neuerer Zeit eine Bedeutung als Componenten von Disazofarbstoffen erlangt.

Bemerkenswerth ist noch, dass Griess sich zur Constitutionserkenntniss der von ihm beschriebenen Azofarbstoffe durchwegs der Zinnsalz-Spaltung bedient und hierbei die lehrreiche Beobachtung[2]) gemacht hat, dass Combinationen der Schäffer'schen β-Naphtolsulfo-

---

[1]) Höchster Farbwerke (1878) D. R.-P. No. 7217.

[2]) Diese Berichte XIV, 2041.

äure und der β-Naphtol-α-Disulfosäure beim Kochen mit Zinn und alzsäure nicht die normale Spaltung erleiden. Statt der zu erwarenden Amidonaphtolsulfosäuren entsteht β-Amidonaphtol und Schwefeläure. Ein gleiches Verhalten zeigt eine von ihm untersuchte Comination der o-Phenolsulfosäure nicht, eine Abtrennung der Sulforuppe tritt nicht ein. Griess erkennt nun sofort, dass der Vorgang urch die Wahl des Reductionsmittels bedingt wird; wendet man ässriges Schwefelammonium an, so verläuft auch die Spaltung der -Naphtolsulfosäure-Farbstoffe in normaler Weise. Bei dieser Gelegeneit lehrt er uns die Mono- und Disulfosäuren des β-Amidonaphtols ennen.

Aehnlichen Reductionsversuchen[1]) verdanken wir die Kenntniss les sogenannten Griess'schen Diamidonaphtalins (1 : 2), des Triamidoenzols und der Triamidobenzoësäure.

Bezüglich der Einzelbeschreibung der von Griess untersuchten zofarbstoffe kann hier nur wiederholt auf die betreffenden Abhandungen verwiesen werden.

Bis zum Jahre 1884 wurde das neue Azofarbstoffgebiet, nach den geschilderten Richtungen hin, auf das emsigste nach werthvollen Farbstoffen durchsucht. Das Inkrafttreten des deutschen Patentgesetzes am 1. Juli 1877 hatte einen mächtigen Einfluss auf die Bewegung ausgeübt. War auch nur das Verfahren zur Herstellung der Azofarbstoffe patentirbar, so war doch eben kein anderes Verfahren möglich und denkbar, als die Anwendung der Griess'schen Methode. Was man vordem so ängstlich vermeiden wollte — das ausschliessliche Monopol auf ein neues chemisches Product — war gerade auf diesem Gebiete in ungeahntem Umfange eingetreten. Man hatte nur die Componenten eines Azofarbstoffs zu bezeichnen, nur anzugeben, dass man sich zu ihrer Vereinigung der »bereits hinlänglich bekannten Methode« bediene, nur den allgemeinen Farbstoffcharakter des Resultats zu beschreiben, und man trat in den langjährigen Besitz des Farbstoffs selbst. Aber nicht nur dem Einzelkörper wurde das Monopol zu Theil, sondern gleichzeitig auch ganzen Gruppen von Analogen, Homologen und Isomeren, welche man nicht »wirklich« dargestellt, sondern mit dem geistigen Auge erspäht und in der Patentschrift reihenweise bezeichnet hatte. Jedermann suchte daher von solch' ausgedehnten Gebieten Besitz zu ergreifen, damit ihm kein Anderer darin zuvorkäme. Bis zum Jahre 1884 konnte man aus den deutschen Patenten zum mindesten schon 9000 Azofarbstoffe, bereitet nach Griess'scher Methode, herausrechnen. Aber nur Wenigen glückte es, Werthvolles zu finden.

[1]) Diese Berichte XV, 2193, 2197, 2200.

Werthvoll war der Fund, welcher in einer vom 27. Februar 1
datirenden Patentschrift[1]) proclamirt wurde. Es werden darin
dem glücklichen Finder Böttiger einige gelbrothe bis blaur
Azofarbstoffe beschrieben, welche »durch Combination von Tetraz
phenylsalzen mit α- und β-Naphtylamin oder deren Mono- und Di
fosäuren« entstehen. Das hatte an sich nichts Ueberraschendes. I
von Griess[2]) entdeckte und schon 20 Jahre früher ausführlich
schriebene Tetrazodiphenyl war bereits seit 1869 für die Darstell
des Tetranitrodiphenols in der Farbstofftechnik, als zweite industri
Diazoverbindung, in Gebrauch. Die isomeren Naphtylamine und de
Sulfosäuren gehörten zu den alltäglichen Dingen. Man hatte nur v
ihren Farbstoff-Combinationen mit Tetrazodiphenyl noch nichts gehö

Aber in der Patentschrift befand sich die bedeutungsvolle Angal
dass der Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und Naphtionsäure »Wo
und Baumwolle, letztere auch ohne Anwendung von Beize
echt roth färbe«.

Das war neu. Rothe Baumwollfarbstoffe von solcher Eigenscha
kannte man noch nicht, auch hatte man noch nichts von ihnen
einer Patentschrift gelesen. Wenigstens nicht vor jener Zeit, vo
welcher an das Böttiger'sche Patent datirt.

Dennoch waren schon vor jener Zeit zwei Patentanmeldunge
von Peter Griess im Verwahr des englischen Patentamts, im Herbst
1884 traten sie an die Oeffentlichkeit.

Beide Patente datiren vom 9. Januar 1884.

In dem ersten[3]) derselben beschreibt Griess die Darstellung
von Farbstoffen aus der Tetrazoverbindung der von ihm[4]) 1881 be
schriebenen Benzidindisulfosäure. Er vereinigt diese Tetrazoverbin
dung mit den Naphtylaminen und Methyl-Phenyl- und Naphtyl
Naphtylaminen und deren Sulfosäuren. Als ein Beispiel beschreib
er die Herstellung eines Farbstoffes, welcher durch Einwirkung von
1 Mol. der Tetrazoverbindung auf 2 Mol. Naphtionsäure entsteht.

Am Schlusse findet sich die Angabe:

> »The dyes which are produced by this Invention mostly possess the valuable property of dyeing Cotton goods without the use of Mordants.«

Durch diese Angabe ist das Prioritätsrecht von Griess auf die
Entdeckung der »substantiven« d. h. ohne Anwendung von Beizen
färbenden Baumwoll-Azofarbstoffe über jeden Zweifel hinaus erwiesen.

---

[1]) Böttiger, D. R.-P. No. 28753.

[2]) Phil. Transact. 1864, III., 719.

[3]) John Peter Griess, Engl. Pat. 1884, No. 21074.

[4]) Diese Berichte XIV, 300.

Die Erfindung von Böttiger unterscheidet sich von der seines orgängers nur darin, dass Böttiger das Benzidin und Griess die enzidindisulfosäure mit der Naphtionsäure vereinigt.

Dieser Unterschied ist gering vom wissenschaftlichen Standpunkte s, der Azokörper ist in beiden Farbstoffen derselbe, nur ist er in m einen höher sulfonirt als in dem andern. Vom Standpunkte der dustrie aus, liegt in diesem kleinen Unterschiede aber eine ganze elt. Der Benzidin-Farbstoff, welcher unter dem Namen »Congoroth« s der erste praktisch verwerthbare, rothe, substantive Azofarbstoff den Handel trat, dessen Verwendung eine bis dahin bestandene ücke in der Färbereitechnik ausfüllte, weil man durch ihn ohne Anendung von Thonerde- oder Zinnbeizen, in der einfachsten Weise, tt-rothe Färbungen auf Baumwolle herstellen konnte, ähnlich denen, elche man bis dahin durch Anwendung rother Farbhölzer oder des lizarins erzeugte, Färbungen, unecht gegen Licht und Säuren, aber ennoch echt genug für bestimmte, grosse Gebrauchszwecke, — dieses on der Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrication in Berlin 1885 in ie Technik eingeführte »Congoroth« hatte überraschenden, bahnrechenden Erfolg. Dieser Erfolg lenkte die Bestrebungen der Inustrie in eine neue, verheissungsvolle Bahn. In dem Zeitraum dieses nd der darauffolgenden Jahre suchte man nach ähnlichen oder esseren Farbstoffen, ausgestattet mit denselben charakteristischen ärbenden Eigenschaften, erzeugt nach dem Vorbilde des Congoroths: lurch Paarung von Tetrazoverbindungen aromatischer Paradiamine nit Aminen und Phenolen nach der »Griess'schen Methode«. In lem homologen Tolidin, dem Dianisidin, dem Diamidostilben und lessen Disulfosäure, dem Diamidocarbazol, dem Aethoxybenzidin, lem Diamido-diphenylen-Ketoxim, dem Diamidophenyltolyl, der Benzidinsulfondisulfosäure und anderen Diamidoverbindungen findet man einen mehr oder minder werthvollen Zuwachs zu dem Stamme der brauchbaren Tetrazocomponenten. Man erinnert sich älterer von Griess[1]) mitgetheilter Beobachtungen, über analog construirte Farbstoffe aus der von ihm[2]) später genauer erforschten Tetrazoverbindung des Para-Phenylendiamins oder dem intermediär gebildeten, von ihm[3]) erforschten Para-Amidodiazobenzol, der Muttersubstanz der von ihm[4]) ausführlich untersuchten Para-Amidodiazobenzoësäure, und von diesen Beobachtungen ausgehend, gelangt man — besser auf dem von Nietzki[5]) bezeichneten Wege durch das Para-Amidoacetanilid — zu

---

1) Diese Berichte XVII, 608.
2) Diese Berichte XIX, 319.
3) Diese Berichte XVII, 607.
4) Diese Berichte XVII, 603.
5) Diese Berichte XVII, 343.

analogen baumwollefärbenden Farbstoffen aus Paraphenylendiam: Weiter greift man dann zu einer Isomeren des von Perkin frühzeit schon durch die Zinnsalzspaltung des Amidoazonaphtalins erzeugt Para-Naphtylendiamin. Oder man combinirt das Paraamidodiazobenz mit Farbcomponenten zu einfachen Azofarbstoffen und verkettet die noch freien Amidogruppen durch die Einwirkung von Phosgen.

Anderseits sucht man nach Ersatzmitteln der Naphtionsäure, e gänzt die früheren Kenntnisse über Darstellungsweise, Verhalten un Constitution ihrer möglichen Isomeren. Gleichzeitig richtet sich di Forschung mit erneuter Intensität auf alle durch die Theorie ange zeigten isomeren Naphtol-, Dioxynaphtalin-, und Amidonaphtolsulfc säuren. Reich ist die Ernte, welche man heimträgt. In den Combina tionen der neuen Componenten mit den Tetrazoverbindungen entdeck man werthvolle Farbstoffe. In sicherer Erkenntniss ihrer Constitutio überträgt man auf sie die früher bei den einfachen oder Disazofarb stoffen gemachten Erfahrungen, fügt, nach dem Vorbild der Griess schen Synthese des Phenolbidiazobenzols, von Neuem Azoketten ein Die von den ersten Anfängen der Industrie an, erst vergeblich, dann immer erfolgreicher angestrebte Erzeugung von Azofarbstoffen in der Faser tritt auch hier in Wirkung. Substantive Farbstoffe mit noch freien Amidogruppen werden, nach ihrer Fixirung auf der Faser, weiter diazotirt und dann durch die Vereinigung mit neuen Componenten zur höchsten tinctoriellen Intensität gesteigert.

Noch ehe das »Congoroth« im Markte erscheint, aber später patentirt, bahnt das gelbfärbende Chrysamin der Elberfelder Farbenfabriken[1]) sich seinen Weg in das neue Gebiet. Neue Anwendungen werden durch diese Combination des Tetrazodiphenyls mit der Salicylsäure erschlossen, die früheren Arbeiten von Griess über das Verhalten der isomeren Oxybenzoësäuren treten auch hier in die Erscheinung, jetzt finden die von ihm mit solcher Vorliebe behandelten Carbonsäuren ihre industrielle Verwerthung in der Farbstofftechnik. Dann weiter findet man, ausgehend von der Constitutions-Erkenntniss des Alizarins und der Ursache seiner beizenfärbenden Wirkung, ein analoges Färbeverhalten bei wollefärbenden Azofarbstoffen auf und gelangt dazu, auch Farbstoffe aus dem neuen Gebiete zur Erzeugung haltbarer Farben zu verwenden, ihre Licht- und Waschechtheit steigert man durch die nachträgliche Wirkung von Metallsalzen. Ueberall regt sich die Thätigkeit nach den verschiedensten Richtungen hin, und auf alle Seitengebiete der Farbstoffindustrie verpflanzt sich die durch den neuen Anstoss erzeugte Wellenbewegung. Eine enorme Vergrösserung des Arbeitsfeldes tritt mit der frühzeitigen Entdeckung ein, dass man bei der Combination der Tetrazoverbindungen auf halbem Wege still

---

[1]) Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (1884), D. R-P. No. 31658.

alten, zunächst die eine Diazogruppe mit einem Amin oder Phenol, ann die andere Diazogruppe mit einem davon verschiedenen Phenol ler Amin zu »gemischten Azofarbstoffen«[1]) combiniren kann. Daarch wächst die Zahl der aufsuchbaren Farbstoffe in das Un-messliche.

Nur in flüchtigen Strichen durfte hier die Natur der neu eingeetenen Bewegung angedeutet werden. Ihren Ausdruck fand sie in er umfangreichen Patentlitteratur, ihre Wirkung äusserte sie in dem folgreichen Massenkampf, der gegen die Naturproducte von allen eiten in zielbewusster Weise, mit neuen Kräften aufgenommen wurde. [ehr und mehr nähern wir uns dem Ziele, welches die Industrie der ünstlichen Theerfarbstoffe sich gesteckt hat, dem Ziele, welches in er Verdrängung der Erzeugnisse der Natur durch die synthetischen, esseren und wohlfeileren Producte der Chemie besteht, und keine chärfere Waffe führt die Technik als die, welche ihr Peter Griess iit seiner synthetischen Methode in die Hände gelegt hat. Möge uch andauernd das Bessere das Gute verdrängen, mögen auch die eute noch werthvollen Producte schon morgen unter dem Andrange rliegen und mit ihnen der Name ihrer Entdecker auf immer verchwinden, die Methode wird fortdauernd Neues gebähren, sie ist unergänglich, und »wieder und wieder wird in den weitausgedehnten Verkstätten der tinctoriellen Industrie der Name Peter Griess uns olltönend entgegenklingen.«

Aber nur als den wissenschaftlichen Entdecker dieser Methode ınd ihrer vielseitigen Anwendungen wird man Griess nennen; auch venn man in die Werkstätten der künstlichen Heilmittel tritt, in velchen man aus Griess'schem Diazobenzol das Phenylhydrazin von Emil Fischer bereitet, wird man seinem Namen begegnen, vielleicht auch bei der Darstellung lichtempfindlicher Diazoverbindungen ür die Zwecke der Kunst oder der Gewerbe, vielleicht noch auf ındern bisher nicht erschlossenen Gebieten.

Auf dem Gebiete der substantiven Azofarben wird man den durch die Erfindung des ersten erfolgreichen Farbstoffes gegebenen Anstoss nicht auf die von Griess zuerst mitgetheilte Beobachtung ihrer merkwürdigen, bis heute unerklärt gebliebenen Eigenschaften zurückführen können. Die Erfindung seines englischen Patentes war erfolglos, sie war unfähig einen Eindruck hervorzubringen, die von ihm beschriebenen Farbstoffe besassen nur geringe färbende Kraft. Griess hatte übrigens diese Beobachtung bereits am Anfang 1882 gemacht.

Die Erfindung seines zweiten englischen Patents[2]) vom 9. Januar 1884, in welchem er Sulfosäuren des Benzidins und Benzidinsulfons

[1]) Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, D. R.-P., No. 39096 (1885).

[2]) John Peter Griess, Eng. Pat. 1884, No. 1099.

und deren Farbstoffcombinationen beschreibt, führte dann zu der v ihm gemeinschaftlich mit Duisberg[1]) unternommenen Untersuchur über welche sein Mitarbeiter und Freund, der technische Leiter d Elberfelder Fabriken nach dem Tode von Griess ausführlich b richtet hat.

In dieser Abhandlung schildert Duisberg, wie nach langer müh voller Forschung sich endlich technische Erfolge durch die Darstellu der »Sulfonazurine«, der Farbstoffcombinationen der Benzidinsulfo disulfosäure, haben erringen lassen.

Die Erntezeit für Griess schien jetzt gekommen. Aber der Tc hat seine Ernte gehalten. Das reiche, arbeitsvolle Leben des edle Mannes liegt abgeschlossen vor uns.

Man vergesse nicht, dass Peter Griess Bierbrauer war, wen man von seinen Arbeiten auf dem Felde der Wissenschaft und de Farbstofftechnik liest. Von seinen Berufsarbeiten ist keine Kunde a uns gekommen, aber nach seinen gelegentlichen, mündlichen Ar deutungen hat er grosse praktische Erfolge erzielt. In Griess be gegnen wir einem jener seltenen Männer, welche mitten in ihrem ge schäftlichen Berufe stehend, aus innerem Forschungsdrange sich i ihren Mussestunden der Lösung wissenschaftlicher oder technische Probleme hingeben. Auch der Physiker Joule war Bierbrauer Nasmyth, der Entdecker des Dampfhammers, wurde Astronom. De Kaufmann Schliemann entdeckte Troja.

Die Farbstofftechnik trauert, dass Griess ihr nicht angehöre konnte. In ihr stehend, würde er noch Grösseres für sie geleiste haben. Dankbar gedenkt sie ihres Ehrenbürgers.

Die Freunde des Dahingeschiedenen verehren in ihm den edlen guten Mann.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2459.

H. Caro.



Rich. Maly

Geb. am 28. Juni 1839. Gest. am 24. März 1891.

RICHARD MALY.

Am 24. März 1891 hat ein grausames Geschick dem Wirken eines unserer bedeutendsten physiologischen Chemiker ein jähes Ende bereitet: Richard Maly, der Gründer und Herausgeber des Jahresberichtes für Thierchemie, der geistvolle Forscher auf dem Gebiete der Verdauungs- und Secretionslehre ist nicht mehr!

Im Folgenden möge es einem seiner Schüler gestattet sein, dem allzufrüh Entschlummerten einige Worte der Erinnerung zu widmen.

Geboren am 28. Juni 1839 zu Graz in der grünen Steiermark als Sohn des Botanikers und Doctors der Medicin Josef Karl Maly zeigte Leo Richard Maly schon frühzeitig besondere Liebe zu den Naturwissenschaften; es braucht uns daher nicht wunder zu nehmen, wenn wir ihn schon als Obergymnasialschüler in Gottlieb's Laboratorium am Joanneum zu Graz antreffen, wo der jugendliche Forscher auch später den grössten Theil seiner Universitätsferien — er studirte in Wien — zubrachte.

Aus dieser Zeit stammen: seine Erstlings-Arbeit »Notiz über das vierfach-molybdänsaure Ammon«, ferner einige Untersuchungen über die Abiëtinsäure, endlich u. a. die Abhandlung »Zur Chemie des diabetischen Harnes«. In der letzteren betritt Maly zum ersten Male das Gebiet der Thierchemie, auf dem er später mit so glücklichen Erfolgen thätig war.

Im Jahre 1864 in Wien zum Doctor der Medicin promovirt, wurde er kurze Zeit darauf Assistent für Physiologie und Privat-Docent für Chemie an der Universität Graz. Das Jahr 1866 brachte dem jungen Gelehrten, der inzwischen auch bei Bunsen in Heidelberg gewesen war, die Ernennung zum Professor an der medicinischen Lehranstalt in Olmütz. Daselbst schrieb er, von dem Wunsche beseelt, den sich damals bahnbrechenden neuen Lehren der Chemie weitere Verbreitung zu verschaffen, seine »Grundzüge der modernen Chemie«, ein für Pharmaceuten und Mediciner bestimmtes Lehrbuch.

Im Jahre 1869 an die Universität Innsbruck berufen, vermählt sich Richard Maly ein Jahr später mit Fräulein Stefanie Knapp der glücklichen Ehe entsprossen zwei Kinder, die er mit grosse Zärtlichkeit liebte.

Eine wichtige Etappe in seinem Gelehrtenleben bedeutet das Jah 1872, denn in demselben erschien der erste Band des »Jahresberichtes über die Fortschritte der Thierchemie«. Die grosse Verbreitung, welche diese nunmehr in zwanzig Bänden vorliegende Zeitschrift gefunden hat, zeigt am besten, wie sehr ihr Gründer einem Bedürfniss nachgekommen ist. (Dass Maly in der Folge wegen Ueberhäufung mit Berufsgeschäften etc. die Redaction an seinen Schüler R. Andreasch abgetreten hat, ist bekannt, ebenso, dass Prof. Nencki in Petersburg die weitere Herausgabe besorgen wird.)

Das Jahr 1875 führte unsern Freund nach dem Tode Gottlieb's an die technische Hochschule Graz, an welcher Anstalt er durch elf Jahre wirkte. Die grosse Anzahl von Publicationen, welche während dieser Zeit aus Maly's Laboratorium hervorging, giebt Zeugniss von dem regen wissenschaftlichen Leben, das darin herrschte und das ihn entschädigte für Unannehmlichkeiten mancher Art, denen er in seiner Vaterstadt ausgesetzt war. In der ersten Hälfte des Grazer Aufenthalts schrieb Maly die »Chemie der Verdauungssäfte und der Verdauung« (Bd. Va von Hermann's Physiologie, Leipzig, 1880, F. C. W. Vogel) und ein Hilfsbüchlein »Chemische Trennungsmethoden. Uebungen zum Gebrauche beim Laboratoriumsunterricht. Von R. M.« (Graz, 1880, Leuschner u. Lubensky).

Im Herbst 1886 siedelte Maly nach Prag über, um dem inzwischen an ihn ergangenen Rufe an die dortige deutsche Universität Folge zu leisten. Hier wurden in Graz begonnene Untersuchungen fortgesetzt und gemeinsam mit Prof. Brunner die Herausgabe einer »Anleitung zu pharmaceutisch - medicinisch - chemischen Uebungen« in Angriff genommen.[1]) Leider sollte Maly die neue Stellung, welche so recht seinem Genius entsprach, nur kurze Zeit inne haben; im Frühjahr 1891 schnitt eine Lungenentzündung den Lebensfaden des rüstigen Mannes plötzlich ab. Ehre seinem Andenken! —

Bevor wir zur Besprechung der wissenschaftlichen Arbeiten im Einzelnen übergehen, noch einige Andeutungen über Prof. Maly als Mensch, als Lehrer und Forscher im Allgemeinen!

Erinnern wir uns zu diesem Zweck zunächst an seine interessante äussere Erscheinung, die uns ewig in lebhaftem Gedächtniss bleiben wird: an den klassischen Kopf mit der hohen Stirne und dem ernsten

---

[1]) Das Werkchen erschien kurz nach Maly's Tod bei Bergmann, in Wiesbaden.

Blick, erinnern wir uns an sein gerades, offenes Wesen, das er auch am Mitmenschen besonders schätzte, erinnern wir uns an den Fleiss, den er von Jugend auf entwickelte (»ich lese Alles, sogar meine eigenen Arbeiten«, sagte er einmal scherzweise), erinnern wir uns an die Macht, mit der er seine Schüler anzuregen weiss! Denken wir daran, wie jeder, der es mit der Wissenschaft ehrlich meint, im Laboratorium willkommen ist, wie er jedem, der Interesse zeigt, beisteht mit den Schätzen seines Wissens und seiner Erfahrung.

Bei den Schülern liebt er Selbständigkeit; nie sinken sie zu wissenschaftlichen Handlangern herab.

Von seinen Forschungen spricht er nie anders, als in jener angenehm bescheidenen Weise, welche beim echten Gelehrten so häufig angetroffen wird. In Sprache und Schrift verfügt er über eine, wie ich glaube, geradezu ideal klare Ausdrucksweise. Die Vorlesungen werden durch sorgfältig vorbereitete Experimente belebt, von denen er nur wirklich lehrreiche vorführt; jede Effecthascherei ist verpönt. Den grössten Werth legt er auf Exactheit: der streng und zielbewusst durchgeführte Versuch gilt ihm mehr als eine schöne Hypothese.

An entgegengebrachten Auszeichnungen erwähnen wir, dass Maly correspondirendes Mitglied der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien und der med.-chirurgischen Akademie in Perugia war und dass die erstere Gesellschaft seine »Untersuchungen über die Oxydation des Eiweisses mittelst Kaliumpermanganat« mit einem Preise von tausend Gulden bedacht hat.

Die Arbeiten Maly's, von welchen nun einige besprochen werden sollen, gehören sehr verschiedenen Gebieten an. In denjenigen, die seine Bedeutung als physiologischer Chemiker begründet haben, kommt häufig das Bestreben zum Ausdruck, wichtige physiologische Vorgänge ausserhalb des Organismus an chemisch reinen, wohldefinirbaren Substanzen zu studiren.

In den Abhandlungen über die Abiëtinsäure lehrt Maly die Darstellung der reinen Säure aus dem Colophonium, analysirt zahlreiche Salze und spricht sich u. a. für die Anhydridnatur des Fichtenharzes aus.

Die Untersuchungen über die Thiosinnamine haben zuerst die Einwirkung von Brom auf Thiosinnamin zum Gegenstand; es wird gezeigt, dass die beiden Bromatome in dem entstehenden Dibromür eine verschiedene Stellung einnehmen, denn nur das eine lässt sich leicht durch Chlor ersetzen. Später wird auch die Einwirkung von Jod und Cyan beschrieben. Thiosinnamindicyanür giebt bei der Ver-

seifung Oxalylthiosinnamin, welches, mit Silbernitrat entschwefel Oxalylallylharnstoff liefert, der in Oxalsäure und Allylharnstoff ge spalten wird. Auch Phenyl- und Tolylthiosinnamin werden dargestel und studirt.

In den die Gallenfarbstoffe betreffenden Untersuchungen (di wegen des schwer beschaffbaren Materials recht mühevoll gewesen sei mögen) wird zuerst das Verhältniss zwischen Biliverdin und Bilirubin klargestellt, indem ersteres aus letzterem durch Oxydation hervorgeht:

$$\underset{\text{Bilirubin}}{C_{16}H_{18}N_2O_3} + O = \underset{\text{Biliverdin.}}{C_{16}H_{18}N_2O_4.}$$

Später wird Bilirubin durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung in »Hydrobilirubin« übergeführt und die Identität desselben mit dem vorher von Jaffé dargestellten Harnfarbstoff »Urobilin« erkannt. Die Reduction wird quantitativ verfolgt und die Formel des Hydrobilirubins ermittelt:

$$\underset{\text{Bilirubin}}{2\,C_{16}H_{18}N_2O_3} + H_2 + H_2O = \underset{\text{Hydrobilirubin.}}{C_{32}H_{40}N_4O_7}$$

Dass sich diese Umwandlung auch im Organismus vollzieht, erscheint nun sehr naheliegend, weil ja im Darm nascirender Wasserstoff zur Verfügung steht und Hydrobilirubin leicht diffundirt, wie der Autor findet.

Die gemeinsam mit Julius Donath ausgeführte Arbeit »Beiträge zur Chemie der Knochen« sucht im ersten Theile »Material zu gewinnen zur Erklärung der Momente, auf welche eine Ablagerung oder Resorption der starren Knochensubstanz bezogen werden könnte,« der zweite Theil beschäftigt sich mit der Frage, ob der Knochen in seinen Hauptbestandtheilen als eine chemische Verbindung anzusprechen wäre. Aus zahlreichen Versuchen schliessen Maly und Donath, dass hierzu vorläufig kein Grund vorhanden sei.

Im Jahre 1874 veröffentlichte Maly die berühmte Untersuchung »Ueber die chemische Zusammensetzung und physiologische Bedeutung der Peptone«. In derselben wird zum ersten Male mit Zuhülfenahme von Diffusionserscheinungen ein reines Fibrinpepton dargestellt, und dann nachgewiesen, dass selbes kein Zersetzungsproduct vom Eiweisskörper sein kann (wie bisher vielfach angenommen wurde), denn es unterscheidet sich in der Zusammensetzung nur unbedeutend von der Muttersubstanz. Durch Fütterungsversuche an Tauben wird weiter festgestellt, dass das Pepton ein Eiweiss ersetzendes und zu Eiweiss reconstruirbares Verdauungsproduct darstellt.

Eine Reihe schöner Untersuchungen hat die Säurebildung im Organismus und das Basensäureverhältniss in thierischen Flüssigkeiten zum Gegenstande.

Bis 1874 lag über die Quelle der Magensaftsäure nur die Hypothese von Brücke vor, nach welcher die Salzsäure durch eine Art elektrolytischer Zersetzung von Kochsalz in der Magenwand entstehen sollte. Wenn dies der Fall ist, so muss bei gesteigerter Salzsäureproduction (nach der Mahlzeit oder nach mechanischem Magenreiz) im übrigen Organismus Mangel an Säure bezw. Alkaliüberschuss nachzuweisen sein. Thatsächlich findet Maly, dass der Harn nach Hervorrufung von Magensaft consecutiv einen Ueberschuss an Alkali abscheidet. Die Erklärung dieser Thatsache kann man aber auch mit Umgehung von Brücke's Hypothese versuchen. Wenn der Magen z. B. die Fähigkeit hätte, Milchsäure aus Kohlenhydraten zu erzeugen, wenn ferner diese das Vermögen besässe, Salzsäure aus Kochsalz frei zu machen, so würde das entstehende Lactat im Blut zu Carbonat verbrennen und im Harn Säure tilgen.

Bei der experimentellen Prüfung dieser Verhältnisse wird zunächst (durch Diffusionsversuche) gefunden, dass die Milchsäure in der That Chlorwasserstoff frei machen kann, weiters, dass nur dem abgestorbenen Magen das Vermögen zukommt, in Berührung mit Zuckerlösung Milchsäuregährung einzuleiten [1]).

Für die Quelle der Magensaftsäure kommt daher die Zerlegung der Chloride durch Milchsäure nicht in Betracht. Dagegen kann die Bildung von sauren Secreten (Harn, Magensaft) aus dem alkalisch reagirenden Blute mittelst einfacher Diffusionsvorgänge erklärt werden. Maly weist darauf hin, dass das Blut eine theoretisch saure Flüssigkeit ist: es enthält ja saure Salze, wie Natriumdihydrophosphat und Natriumhydrocarbonat, endlich freie Kohlensäure. Aus einer solchen Lösung kann bei Gegenwart von Chloriden Chlorwasserstoff abdiffundiren.

Von besonderem Interesse ist auch die Entdeckung der Reaction

$$3\,CaCl_2 + 2\,Na_2HPO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,NaCl + 2\,HCl,$$

welche neben der Umsetzung

$$CaCl_2 + Na_2HPO_4 = CaHPO_4 + 2\,NaCl$$

stets abläuft, wenn Chlorcalium und Dinatriumhydrophosphat in verdünnter Lösung zusammentreffen.

Der saure Charakter von Blut und anderen thierischen Flüssigkeiten tritt besonders hervor, wenn man eine von Maly und Hinter-

---

[1]) Bekanntlich fand Maly, dass hierbei ausser gewöhnlicher auch Fleischmilchsäure gebildet wird.

egger schon früher zur Titrirung der Phosphorsäure vorgeschlagen Methode zur Anwendung bringt: Versetzt man z. B. Blutserum mit titrirter Lauge und Chlorbaryum, bringt auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt vom entstandenen Carbonat- und Phosphatniederschlag und titrirt in einem gemessenen Theil des Filtrats das noch vorhandene Alkali, so wird stets eine im Vergleich zur angewandten Lauge bedeutend kleinere Säuremenge gebraucht.

Eine grössere Anzahl von Publicationen enthält Studien über Caffeïn und Theobromin. Die wichtigsten Ergebnisse der gemeinsam mit R. Andreasch und F. Hinteregger unternommenen Arbeiten sind die folgenden:

Beim Kochen von Caffeïn und Theobromin mit Chromsäuregemisch entstehen in reichlicher Ausbeute Di- und Monomethylparabansäure, z. B.

$$\underset{\text{Caffeïn.}}{C_8H_{10}N_4O_2} + 3O + 2H_2O = \underset{\text{Dimethyl-parabans.}}{C_5H_6N_2O_3} + 2CO_2 + CH_3NH_2 + NH_3$$

Durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat bilden sich Alloxane, deren Isolirung u. a. in Form prachtvoll krystallisirender Kaliumhydrosulfitverbindungen leicht gelingt. Nebenbei werden die (kurz vorher von E. Fischer auf anderem Wege gewonnenen) Körper Apocaffeïn und Caffursäure erhalten.

Die Amalinsäureformel wird revidirt uud Amalinsäure (= Tetramethylalloxantin) durch Einwirkung von Dimethyldialursäure auf Dimethylalloxan synthetisch dargestellt:

$$\underset{\text{Dimethyl-dialurs.}}{C_6H_8N_2O_4} + \underset{\text{Dimethyl-alloxan}}{C_6H_8N_2O_5} = \underset{\text{Amalinsäure.}}{C_{12}H_{14}N_4O_8} + H_2O$$

Bei Einwirkung von Alkalien auf Caffeïn in gelinder Wärme erhalten Maly und Andreasch Caffeïdincarbonsäure.

Dem Organismus (Hund) einverleibt, geht Caffeïn unverändert und höchst wahrscheinlich quantitativ in den Harn über.

Die Untersuchung »Ueber die Dotterpigmente« lehrt uns in den Seespinneneiern ein vorzügliches Material für die Gewinnung des im Hühnereidotter nur in kleiner Menge enthaltenen färbenden Princips kennen. Durch Anwendung von Lösungs- und Fällungsmitteln wird es in zwei neue Farbstoffe »Vitellorubin« und »Vitelloluteïn« zerlegt.

Die Arbeit »Ueber das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss und Peptonen und über deren antiseptische Wirkungen« von Maly und Emich bringt Beiträge zur Chemie der Verdauung. Im ersten Theil wird, ausgehend von dem Gedanken, dass für das Schicksal, welches das Eiweiss und seine Verdauungsproducte im Verdauungsextract erfahren, wegen der in den obern Darm-

artien stets herrschenden sauren Reaction in erster Linie das Verhalten der Proteïne zu den freien Gallensäuren in Betracht kommt, dieses untersucht und dabei gefunden, dass die Taurocholsäure wohl Eiweiss, nicht aber Pepton und Hemialbumose fällt. Die Consequenzen dieser Erscheinungen ergeben sich von selbst.

Der zweite Theil der Abhandlung betrifft die antiseptischen Wirkungen der Gallensäuren.

In den preisgekrönten »Untersuchungen über die Oxydation des Eiweisses mittelst Kaliumpermanganat« wird durch Einwirkung der genannten Körper bei Zimmertemperatur in verdünnter, wässeriger Lösung eine unlösliche, nicht krystallisirende Säure gewonnen, auf welche Brücke im Jahre 1881 aufmerksam gemacht hat. Die neue Verbindung wird nach Feststellung ihrer einheitlichen Natur als »Oxyprotsulfosäure« bezeichnet. Sie ist ein Oxydationsproduct vom Eiweiss. Mit alkalischer Bleilösung gekocht, scheidet sie keine Spur Schwefelblei ab, enthält daher den Schwefel im oxydirten Zustande. Aus der Analyse ergiebt sich, dass das »Atomverhältniss von Schwefel-Sauerstoff ist in

der Oxyprotsulfosäure	1 : 28.8
im Eiweiss	1 : 24.6

d. h. auf jene Menge, welche 1 Atom Schwefel enthält, sind in runder Zahl 4 Atome Sauerstoff eingetreten«. Denkt man sich die SH-Gruppe des Eiweissmoleküls in SO_3H verwandelt, so sind damit 3 Atome verbraucht. Den Angriffspunkt des vierten verlegt Maly an jenes Kohlenstoffatom, welches die aromatische Gruppe mit dem übrigen Eiweissrest verbindet. Durch weitere Oxydation gelangt Maly zu der noch Sauerstoff-reicheren, vielbasischen »Peroxyprotsulfosäure«. Oxy- und Peroxyprotsulfosäure geben beim Erhitzen mit Baryt im Einschlussrohr eine Reihe von Spaltungsproducten, welche den Autor zu geistreichen Speculationen über die Constitution der Albumine veranlassen. Weil der Leim auch eine der Peroxyprotsulfosäure entsprechende Verbindung bei Behandlung mit Permanganat liefert, ist anzunehmen, dass kein wichtiger Unterschied zwischen ihm und den Eiweisskörpern besteht, »die Oxyprotsulfosäure bildet eine deutliche Brücke zwischen beiden«.

In seiner letzten Publication lehrt Maly eine einfache Umwandlung von Thioharnstoff in gewöhnliches Carbamid durch Anwendung von übermangansaurem Kalium.

Im folgenden — wie ich glaube — vollständigen Verzeichniss von Abhandlungen sind nur jene Arbeiten enthalten, welche Richard Maly unter seinem Namen veröffentlicht, d. h. bei denen er selbst

Notizen über die Bildung freier Schwefelsäure und einige andere chemisch Verhältnisse der Gastropoden. M. **1**, 205.

Ueber einige Verhältnisse der Magenverdauung. Mitth. des Vereins der Aerzte Steiermarks 1879.

Ueber die Dotterpigmente. M. **2**, 315.

Studien über Caffeïn und Theobromin.

1. Abhandlung	M. **2**.87.	}	(Gemeinsam mit F. Hinteregger.)
2. »	M. **2**.126.		
3. »	M. **3**.85.		
4. »	M. **3**.92.	}	(Gemeinsam mit R. Andreasch.)
5. »	M. **4**.369.		

Ueber das Basen-Säureverhältniss im Blutserum und anderen thierischen Flüssigkeiten. Ein Beitrag zur Lehre von der Sekretbildung. M. **3**, 309.

Ueber das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss und Petonen und über deren antiseptische Wirkungen. M. **4**, 89. (Gemeinsam mit F. Emich.)

Analyse des Andesins von Trifail in Steiermark. M. **6**, 75.

Untersuchungen über die Oxydation des Eiweisses mittelst Kaliumpermanganat.

1. Abhandlung M. **6**, 107.
2. » M. **9**, 255.

Ueber die bei der Oxydation von Leim mit Kaliumpermanganat entstehenden Körper und über die Stellung von Leim zu Eiweiss. M. **10**, 26. (Nach gemeinsam mit K. v. Kutschig angestellten Versuchen.)

Einfache Umwandlung von Thioharnstoff in Harnstoff. M. **11**, 277.

Graz, im Januar 1892.

F. Emich.



Hartmann sc. Druck der Gesellschaft f. vervielf. Kunst Wien

LUDWIG BARTH VON BARTHENAU.

Am 3. August 1890 starb Ludwig Barth von Barthenau im 52. Lebensjahre, der riesenhafte Mann, von dem man einst hätte glauben mögen, dass er eher als jeder andere ein Jahrhundert erreiche. Unwillkürlich denkt man daran, dass der Blitz gerne die höchsten Bäume sucht und dabei war ihm nicht einmal das Glück eines raschen Scheidens von allem, was ihm lieb war, gegönnt. Gleich hoch entwickelt an Körper und Geist finden wir ihn am Gymnasium stets als jüngsten, grössten und stärksten des Kurses, mit 21 Jahren ist er Doktor der Philosophie, 2 Jahre später Privatdocent und nach weiteren fünf Jahren Ordinarius. Kaum war er in das Mannesalter eingetreten, so schlang schon die Sage um die Geschichte seines Jünglingsalters ihre Ranken und verherrlichte seine Kraft und Ausdauer, seine Willensstärke und Opferwilligkeit. Hunger, Durst, Kälte, Ermüdung und Schlafbedürfniss durften vor seinem Willen nicht zur Geltung kommen, bevor ein gestecktes Ziel nicht erreicht war. Was er bei solcher Willensstärke geleistet, geht oft über die Kraftanstrengung zweier normaler Menschen hinaus. So ging er in einem Tage von Innsbruck in die Krimml, desgleichen von Ranalt über das Mutterbergerjoch in das Oetzthal und heraus nach Silz. Eine angebotene Wette, dass er zu Fuss in 24 Stunden von Bozen nach Innsbruck komme, wagte bei seiner bekannten Leistungsfähigkeit niemand zu halten, und als Professor in Innsbruck war es eine seiner ersten Anordnungen, dass er schwere, eiserne Hebelarme, welche er einst als Schüler in seiner vollsten Jugendkraft verbogen hatte, beim Grobchmied gerade richten liess. Neben dieser Härte gegen den eigenen Organismus finden wir bei ihm eine Weichheit des Gemüthes, welche oft die Empfindlichkeit eines Kindes übertrifft. Der Dank eines krüppelhaften Bettlers am Wege konnte ihn auf lange Zeit wortkarg machen, ein angeschossenes Stück Wild, dem nicht rasch genug der Gnadenschuss gegeben werden konnte, verdüsterte seine Stirn, und vor-

sichtig schritt er oft über die Ameise, wenn er sie am Wege bemerkte. Bei heftigem Temperament und tief ernstem Streben war sein Gemüth zugleich ein auffallend heiteres; über die lustigen Schnurren von Busch, wie »Max und Moritz« und »die fromme Helene«, konnte er sich freuen, wie ein Knabe, und ihr Wortlaut wich nicht aus seinem Gedächtniss. Im Feldzuge sehen wir ihn, wie er sich selbst stundenweit aus einer Ortschaft weit unten im Thal ein Stück Fleisch holt, um es oben in seiner Gutmüthigkeit wieder mit weniger glücklichen Kameraden gegen Polenta auszutauschen, und mit Dankbarkeit erinnern sich manche weniger kräftige Mitglieder der Studentencompagnie, wie Barth auf beschwerlichen Märschen in der Sonnenglut für zwei und drei seiner Mannschaft Gewehr und Rucksack trug.

Nach anhaltender geistiger Thätigkeit ist ihm physische Anstrengung geradezu ein Bedürfnis und je mehr er dasselbe befriedigen kann, umso behaglicher fühlt er sich. Er selbst bezeichnete immer den Frühling als die Zeit, in der er sich am wohlsten fühlte und erkannte als die Ursache dieser Erscheinung seinen Jagdeifer zur Zeit der Spiel- und Auerhahnbalz, der ihn in kurzen sechs Wochen zwei bis drei Dutzend Mal schon im ersten Morgengrauen hoch an die Holzgrenze führte. Dabei erlaubte es sein Pflichteifer nur höchst selten, dass er einmal eine Stunde später als gewöhnlich im Laboratorium erschien. Den Sommer liebte er im allgemeinen weniger als die andern Jahreszeiten, zumal in späteren Jahren, als er beleibter wurde, widerstand er dem Einfluss der Wärme weniger gut, zudem konnte er, der gewaltig Angelegte, kein Gewitter ohne Unbehagen vorüber ziehen sehen, und der Schreiber dieses glaubt des Oefteren wahrgenommen zu haben, dass Barth's Ruhe und Arbeitslust längst schon gestört waren, bevor die ersten Gewitterwolken sich über einen Gebirgsgrat vorschoben. Herbst und Winter waren die Jahreszeiten, welche nach seinem Herzenswunsche geschaffen waren, der Farbenreichthum des Herbstes, die nordische Pracht des Winters standen seinem Herzen viel näher, als der Sommer mit seiner Herrlichkeit. Um sie vollauf und gemeinsam mit andern geniessen zu können, schuf er hier eine grosse Jagdgesellschaft, dort einen Eislaufverein; eine glatte Eisfläche war ja seine erwünschteste Bahn und auf der Jagd Fuchs und Gemsbock sein liebstes Gegenüber. Als Freund ernsten Strebens und collegialer Geselligkeit nahm er an mehreren Naturforscherversammlungen theil, deren Besuche er die persönliche Bekanntschaft so vieler Fachgenossen und späterer Freunde verdankte. Noch häufiger finden wir ihn bei den deutschen und österreichischen Bundesschiessen, und obwohl er in der Heimath nur selten einen Schiesstand besucht, erhält ihn die Bürschbüchse soweit in Uebung, dass er von jedem als Andenken einen Becher, von mehreren hervorragende Bestgaben nach Hause bringt. Seine scharfe Beobachtungs-

gabe und seine Vorliebe für das Leben in der freien Natur, besonders im Hochgebirge hatten frühzeitig seinen Sinn für die Schönheiten der Natur hoch entwickelt und fast Bewunderung seiner Objectivität zwang er dem Zuhörer ab, wenn er, der durch die Bilder seiner Heimath so verwöhnt war, mit warmer Begeisterung die Schönheit des Wienerwaldes und Kahlenberges schilderte. Was er aber als Kind und Knabe in sich aufgenommen, davon konnte er nicht lassen; mit jeder Faser hing er an Tirol; hier wollte er einst seine letzten Tage in Ruhe geniessen, aber das Schicksal hat es anders bestimmt.

Ludwig v. Barth wurde am 17. Jänner 1839 in Roveredo als der Sohn des Kreisamts-Sekretärs Franz v. Barth geboren. Hier verlebte er die zarteste Jugend, bis sein Vater in rascher Folge nach Schwaz, Imst und Bregenz versetzt wurde, an welch' letzterem Orte er die Elementarschule beendete. Wegen des geringen Alters und in Anbetracht des häufigen Wechsels schlechter Landschulen, glaubte der Vater den Sohn ein Jahr durch Privatunterricht für das Gymnasium vorbereiten lassen zu sollen. Aber bald erklärte der Lehrer, dass er seinen Schüler für befähigt halte, nach Jahresfrist die Prüfung über die erste Gymnasialklasse abzulegen, und thatsächlich bestand er diese Prüfung mit sehr gutem Erfolge, um als öffentlicher Schüler in die Lehranstalt einzutreten. Hand in Hand mit der geistigen Ausbildung schritt in Bregenz die körperliche Entwicklung Barth's fort. Schon als kleiner Bub' war ihm ein Bad oder eine Douche unter der Dachtraufe ein besonderes Vergnügen gewesen. Hier in Bregenz gab ihm der Bodensee die herrlichste Gelegenheit sich am Wasser voll zu freuen und sich mit demselben vollkommen vertraut zu machen. In einem Sommer hatte er sich zu einem ausdauernden Schwimmer ausgebildet, der die »grosse Probe« bestanden hatte; jetzt erst fühlte er sich im Wasser ganz in seinem Elemente. Jede freie Stunde verbrachte er im See, und fühlte er ein tiefes Behagen an der glatten Bahn im hellen Sonnenschein, so stieg seine Freude am höchsten, wenn der See in langen Wogen zog und die Wellen überstürzten; konnte er ja so seine Jugendkraft an der schäumenden Fluth erproben. Zu welcher Ausdauer er es dabei brachte, kann man am besten daraus entnehmen, dass er eines Tages, anstatt die Schwimmschule auf zwei Stunden zu räumen, für welche Zeit sie den Damen vorbehalten war, die ganze Zeit über weit draussen im See herumtummelte und lange nach Ablauf der zwei Stunden erst in die Schwimmschule zurückkehrte.

Das Jahr 1850 brachte Barth wieder ganz neue Verhältnisse. Sein Vater wurde als Statthaltereirath nach Innsbruck versetzt, und er trat hieher an das Gymnasium über. Er war der jüngste des Kurses, aber es währte nicht lange, so war er der Grösste und Stärkste. Sein Fortschritt war ein guter, und auffallend rasch entwickelte sich hier eine Vorliebe für die naturwissenschaftlichen Gegenstände und

am meisten trat sie hervor für jenes Fach, das nur ganz nebensächlich, als Anhängsel der Physik, behandelt wurde, die Chemie. Neben den obligaten Gegenständen pflegte er die französische Sprache und das Violinspiel; den schwer vermissten Bodensee mussten ihm die Berge ersetzen. Geschlossene Schwimmschulen betrachtete er nur mehr als grosse Waschbecken, in denen man zur Noth auch schwimmen, springen und tauchen konnte. Auch die Turnschule, die er besuchte, war ihm zu eng. Er wollte freie Luft athmen und Tage, nicht Stunden körperlicher Anstrengung. Er griff daher zu Bergstock und zu Büchse und gegen Ende seiner Gymnasialzeit dürfte er schon, wie wenige, auch in der ferneren Umgebung Innsbrucks über alle Höhen Bescheid gewusst haben. Im Juli 1856 bestand er die Maturitätsprüfung, und ohne Bedenken wandte er sich dem Studium der Chemie zu. Seinen unübertrefflichen Lehrer Hlasiwetz hatte er schon früher persönlich kennen gelernt. In den ersten sechs Semestern seines Universitätsstudiums hörte er neben naturwissenschaftlichen Fächern Philosophie und Geschichte. Im Laboratorium war seine Thätigkeit nach Ueberwindung der ersten mechanischen Schwierigkeiten charakterisirt durch Geschick, Eifer und eisernen Fleiss und schon im Jahre 1858 treffen wir seinen Namen zum ersten Mal in der chemischen Literatur bei einer kleinen Notiz über die Campholsäure, in welcher er nachweist, dass diese Säure sich gegen Aetzkali anders verhält, als die Glieder der Acrylsäurereihe. Im selben und im folgenden Jahre finden wir ihn angeführt als Mitarbeiter seines genialen Lehrers Hlasiwetz, in den Abhandlungen »Ueber Buchentheerkreosot und und die Destillationsproducte des Guajakharzes« sowie »Ueber eine neue Zersetzung der Trinitrophenylsäure«. Dabei findet er noch immer Zeit zu körperlichen Uebungen jeder Art. Er ist Turner, Schwimmer, Reiter, Tänzer, Fechter, sein Hauptvergnügen aber, dem er treu bleibt, bis sein Auge sich trübt, ist die Jagd.

Im unglücklichen Jahre 1859 hatte auch er, und zwar als einer der ersten, sich zur freiwilligen academischen Schützenkompagnie gemeldet. Vaterlandsliebe und Thatendrang hatten ihn in die Reihe der Vaterlandsvertheidiger gestellt. Sein Verlangen, mit den Waffen in den Kampf eingreifen zu können, wurde nicht erfüllt, und der unglückliche Ausgang des Feldzuges liess ihm die Heimkehr erwünscht erscheinen. Im folgenden Semester finden wir ihn in der Isarstadt. Liebig und Pettenkofer hatten ihn angezogen, unter ihrer Leitung wollte er sich weiter ausbilden. Zugleich war er dort bei dem Corps Franconia eingesprungen. Das Klima Münchens sagte ihm aber nicht zu. Nach langem Unwohlsein warf ihn eine heftige Gedärmentzündung vollends auf das Krankenlager; lange schwebte er zwischen Leben und Sterben, nur langsam folgte die Genesung, nach welcher er wieder nach Innsbruck zurückkehrte und im Sommersemester 1860,

erst 21 Jahre alt, das Doctorat der Philosophie sich erwarb. Da er die Absicht hatte, sich für Chemie der Gifte zu habilitiren, finden wir ihn seiner angebornen Gründlichkeit entsprechend im nächsten Semester am Secirtisch der medicinisch-chirurgischen Lehranstalt. Ueber seine Thätigkeit im Laboratorium belehren uns mehrere Mineralanalysen und seine Untersuchungen über Einwirkung des Chlors auf Amylalkohol und über die Umwandlung der dabei auftretenden Körper durch basische Oxyde. Gleichzeitig weist er nach, dass durch die Einwirkung von Brom auf Glycerin bei Anwesenheit von Wasser sich Glycerinsäure bildet, dass aber bei Ausschluss von Wasser als Hauptproduct ein bromhaltiges Oel entsteht, das destillirt oder mit kochendem Wasser behandelt Glycolsäure liefert. Mit Professor Hlasiwetz findet er, dass bei Einwirkung von Brom auf Milchzucker oder Gummi arabicum bei Gegenwart von Wasser ein gebromtes Product erhalten wird, das mit Silberoxyd in eine krystallisirte Säure übergeht, welche mit der Diglycoläthylensäure von Wurtz isomer ist.

Nur die Ferien kann er sich einrichten, wie es seinem Bedürfniss nach körperlicher Anstrengung und seinem Streben nach Abhärtung entspricht, und das thut er in vollem Maasse. Mit seinem Freunde Professor Daum und Rieser, dem spätern Wildmeister des Herzogs von Coburg, zieht er in's Vomper Loch. Sie hätten kein wilderes, unwirthlicheres Gebiet finden können. Kein Gehöft, keine Jägerhütte, keine Alpe war damals noch im fünf Stunden langen Thal zu finden. Am Zwerchbach unter einer hohen Felswand stand ihre Behausung, eine alte verlassene Holzknechthütte. Von hier aus durchzogen sie vom frühen Morgen bis zum Abend mit der Kugelbüchse die wilden Hänge und hohen Kare, wobei Rieser ihr Lehrer und Führer ist. Hunger ist der beste Koch, der Bach vertritt den Keller und süsse Ruhe auf hartem Lager stellt sich als sicherer Lohn ein. Die spärliche Jagdbeute musste an den Jagdherrn, den Staat abgeliefert, dafür aber alle Lebensbedürfnisse bis zur letzten Brodkrume aus dem Innthal hereingeschleppt werden. Um nicht günstige Tage für die Jagd zu verlieren, wurde diese wirthschaftliche Thätigkeit auf die Regentage verlegt.

Wenige Wochen nach ihrer Rückkehr nach Innsbruck finden wir Barth mit der Bestätigung als Privatdocent und der venia legendi für analytische Chemie, mit besonderer Berücksichtigung giftiger Verbindungen, in voller Thätigkeit als Lehrer wie als Forscher. In letzterer Beziehung wendet er sich zunächst der nähern Untersuchung des Picrotoxins zu, stellt ein Bromderivat und ein Nitropicrotoxin dar, zeigt, dass es durch Alkalien und verdünnte Säuren wahrscheinlich unter Wasseraufnahme sich verändert, sowie dass es verschiedene andere Eigenschaften mit den Zuckerarten gemeinsam hat. Zugleich weist er darauf hin, dass bei der Picrotoxingewinnung ein Körper als

Nebenproduct erhalten wird, der vielleicht mit der Bullay'schen Menisperminsäure identisch ist.

Mit Hlasiwetz beginnt er einen Cyklus von Arbeiten über das Verhalten der Harze gegen schmelzendes Kali, und als erstes Ergebniss derselben weisen sie nach, dass die Guajakharzsäure wie auch gereinigtes Guajakharz in der Kalischmelze Protocatechusäure und eine zweite kaum krystallisirende Verbindung von interessanten Reactionen liefert. Unmittelbar darauf entdecken sie das Resorcin als Reactionsproduct schmelzenden Kalis auf den in Alkohol löslichen Theil des Galbanumharzes. Sie erkennen sogleich seine Stellung zum Orcin und deuten die Beziehungen desselben zum Phloroglucin an. Ihre Analyse stützen sie durch eine Dampfdichte-Bestimmung und durch die Darstellung des Tribromresorcins. — Für die folgenden Ferien hatte sich Barth ein neues Feld der Thätigkeit gewählt, das ihm gleichzeitig körperliche Anstrengung, Abhärtung und wissenschaftliches Schaffen ermöglichte. Es galt die hypsometrische und orographische Bearbeitung der Stubaier Gebirgsgruppe, und die kaiserliche Academie der Wissenschaften hat das Unternehmen unterstützt.

Mit seinem Freunde Pfaundler schlug er in Ranalt das Hauptquartier auf. Von hier aus wurden oft auf lange Zeit die Excursionen unternommen. Führer im heutigen Sinne gab es nicht, ein Gemsjäger musste ihnen als solcher dienen. Häufig genug waren sie genöthigt, ihre Messinstrumente selbst auf die höchsten Spitzen zu tragen, statt der Ruhe erwartete sie dort erst die Arbeit. Mangelhafte Unterkunft, schlechte Nahrung, in einzelnen Fällen Schneeblindheit waren die Würze ihrer anstrengenden Thätigkeit. Die Ergebnisse ihrer mühsamen Arbeit publicirten sie unter dem Titel »Die Stubaier Gebirgsgruppe« im Jahre 1865. Ein Blick auf das Vorwort, das dem Werke vorausgeschickt ist, kennzeichnet genügend den ernsten Standpunkt, von dem aus sie ihre Aufgabe auffassten. Nach der Bemerkung, dass sie kein Reisebuch für Touristen vorlegen, sagen sie: »Der Schwerpunkt unserer Arbeit liegt in der Berechnung jener Grössen, welche die Grundlage einer exacten Behandlung der Orographie ausmachen und weil auf einer grossen Anzahl von Einzelmessungen basirt, einst als werthvolles Material zur Behandlung jener Fragen dienen können, welche sich an den Zusammenhang zwischen Massenerhebung und Wärmevertheilung knüpfen.« Die Arbeit ist eine grundlegende für die späteren Bearbeitungen des Stubaithales geworden.

Im Jahre 1864 wurde Barth zum Assistenten bei Professor Hlasiwetz ernannt. Gemeinsam setzten sie das Studium der Harze durch Verschmelzen derselben mit Aetzkali fort und finden, dass Benzoëharz dabei Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin und einen Körper mit intensiv rother Eisenreaction liefert, dass Drachenblut Paraoxybenzoësäure, Benzoësäure, Protocatechusäure, Phloroglucin

und ein oder zwei nicht genügend charakterisirbare Verbindungen, Aloë endlich Paraoxybenzoësäure und Orcin giebt. Als sie Gummigutt und Asa foetida in den Kreis ihres Studiums zogen, erhielten sie aus ersterem Harze, Phloroglucin, Isuvitinsäure und Brenzweinsäure, während letzteres Resorcin und Protocatechusäure gab. Bei näherer Untersuchung des Asa foetida entdeckten sie die Ferulasäure als Muttersubstanz der Protocatechusäure. Ihre Untersuchung der Einwirkung der Kalischmelze auf Akaroidharz, Sagapenum, Opoponax, Myrrhe, Aldehyd- und Acrylharz ergab im Wesentlichen die gleichen Reactionsproducte, wie bei den früher besprochenen Harzen, nur Opoponax lieferte unter anderen einen Körper, der bisher nicht beobachtet war, aber wegen Mangels an Material nicht genügend charakterisirt werden konnte.

Unter dem Titel »Zur Geschichte des Tyrosins« wies Barth die Unrichtigkeit der bisherigen Ansicht, dass das Tyrosin ein Derivat der Salicylsäure sei, nach, indem er dasselbe durch Verschmelzen mit Kali unter Abspaltung von Ammon und Essigsäure mit sehr guter Ausbeute in Paraoxybenzoësäure überführte und in Weiterem zeigte, dass auch die Paraoxybenzoësäure die Piria'sche von Städeler modificirte Tyrosinreaction und wie die Salicylsäure Neutralsalze giebt. Zum ersten Mal finden wir in dieser Abhandlung auf die Beziehungen des Tyrosins zur Paracumarsäure hingewiesen.

Im Sommer des Jahres 1866 finden wir Barth wieder an der südlichen Grenze Tirols als Landesvertheidiger. Mit Freuden war er dem Rufe der Mitglieder der freiwilligen academischen Schützencompagnie als Offizier gefolgt, und es wurde ihm als Lieutenant die Führung des vierten Zuges anvertraut. Energie, Umsicht und uneigennützigste Vorsorge für seine Leute charakterisirte sein Thun und brachte ihm den Namen »Zugsvater«. An einem Gefechte theilzunehmen, war ihm auch diesmal nicht vergönnt. Bei der Rückkehr wurde er durch das goldene Verdienstkreuz mit der Krone ausgezeichnet, und heuer nach 25 Jahren haben die noch lebenden Mitglieder der Compagnie zum Ausdruck ihrer Verehrung und Dankbarkeit sein Grab mit Kränzen geschmückt.

Bald nach dem Feldzuge brachte Barth in einer Arbeit über die Protocatechusäure einen Beitrag zur Frage der Basicität dieser Verbindung, constatirte weiters, dass sie sich durch das gut charakterisirte Zwischenproduct der Bromprotocatechusäure in einen Körper überführen lässt, welcher in allen qualitativen Reactionen vollkommen, bei der quantitativen Analyse annäherungsweise mit der Gallussäure übereinstimmt, und tritt ferner mit schwerwiegenden Gründen für die Identität der Protocatechusäure und Carbohydrochinonsäure ein.

Das Jahr 1867 schuf für Barth vollkommen neue Verhältnisse. Am Polytechnikum in Wien war eine neue Lehrkanzel für tech-

nologische Chemie geschaffen und Hlasiwetz mit der Professur dieses Faches betraut worden. Das Vertrauen der Facultät und die Anerkennung seiner erprobten Leistungen von Seiten des Ministeriums riefen Barth an die frühere Stelle Hlasiwetz. Er wurde am 4. August 1867 zum Ordinarius für allgemeine Chemie an der Universität in Innsbruck ernannt. Dieser Ernennung folgten wenige fröhliche Monate. Gewohnt die Ferien in voller Freiheit zu geniessen, finden wir ihn diesmal als emsigen Pfleger am Krankenlager seines Lehrers und Vorgängers Hlasiwetz, der nach einem höchst gefährlichen Sturz in die Tiefe des Salzbergwerkes zu Hall glücklich mit einem Beinbruch davon gekommen war. Langsam war die Heilung vorgeschritten, und erst nachdem Barth dem Reconvalescenten glücklich nach Wien das Geleite gegeben hatte, wendete er sich wieder seiner wissenschaftlichen Thätigkeit zu. Er zeigt zunächst, dass aus Amidobenzoësäure, mit besonders guter Ausbeute aber aus Sulfobenzoësäure in der Kalischmelze Oxybenzoësäure sich bildet, analysirt mehrere neue Salze und Aether der genannten Säure und weist endlich nach, dass diese Oxybenzoësäure sich in eine Sulfoxybenzoësäure überführen lässt, welche beim Schmelzen mit Aetzkali, Protocatechusäure liefert. Er giebt ferner eine Erklärung für die Thatsache, dass Benzoësäure und Gallussäure die Endglieder einer durch steigenden Sauerstoffgehalt von der ersteren sich ableitenden Reihe sind, die in ihren Zwischengliedern verschiedene Isomere zeigt.

Die Ferien des folgenden Jahres verbrachte er zum überwiegenden Theile auf einer Reise. Der Drang nach Erweiterung seines Gesichtskreises, das Streben, neue persönliche Beziehungen mit Fachgenossen anzuknüpfen und das Bedürfniss, sich mit der Praxis der technischen Chemie vertrauter zu machen, führte ihn über Frankreich nach England und von dort über Nord- und Mitteldeutschland wieder zurück. Nebst der Befriedigung über den erreichten Reisezweck, sollte er die Eindrücke eines der grossartigsten und wildesten Naturschauspiele mit nach Hause bringen. Schon bei seiner Einschiffung in Dover stand eine unsichere Fahrt über den Kanal in Aussicht. Er hatte vom Kapitain die Erlaubniss erwirkt, unter gewissen Vorsichtsmaassregeln auf Verdeck bleiben zu dürfen. In kürzester Zeit hob sich der Wind zum heftigsten Sturm, neun Stunden dauerte die Ueberfahrt nach Calais und über hundert Fahrzeuge hatten unterdessen die Wellen des Canals für sich gefordert. Der Eindruck war für Barth ein dauernder. Nach vielen Jahren noch kam er, wenn er etwa mit einigen Wenigen in einer windumtosten Alpenhütte am Feuer die Nacht verbrachte, gerne in seiner plastischen Erzählungsweise darauf zurück und gab Scenen der Pracht und des Jammers aus jenen Stunden zum Besten.

Gleich nach seiner Rückkehr in die Heimath war in Dresden Innsbruck als Ort für die 43. Versammlung deutscher Naturforscher

und Aerzte bestimmt und er mit Professor Rembold mit der Geschäftsführung betraut worden. Neben den Vorbereitungen, welche sie für diese Versammlung trafen, führte Barth die Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali in Paraoxybenzoësäure, Salicylsäure und Kresol über und schloss aus diesen Zersetzungsproducten, dass die Toluolsulfosäure ein Gemisch mehrerer isomerer Säuren sei. Gleichzeitig brachte er einen wesentlichen Beitrag zur Constitution der Phloretinsäure und erkannte das Tyrosin, entgegen der bisherigen Anschauung, als Oxyphenylamidopropionsäure, nachdem er durch Verschmelzen der Schmitt- und Nasse'schen Base mit Aetzkali mit fast quantitativer Ausbeute zur Paraoxybenzoësäure gelangt war und andererseits dargethan hatte, dass amidirte aromatische Säuren im schmelzenden Kali den Ammonrest nicht durch Wasserstoff ersetzen.

Während der Osterferien des Jahres 1869 trat Barth mit Fräulein Maria Kammerlander an den Traualtar. Gegenseitiges Verständniss, gleiche Gemüthsstimmung und die nämliche Begeisterung für die Schönheit der Natur hatten die Gatten zusammengeführt und war die Ehe auch kinderlos geblieben, so waren doch die wenigen Jahre, welche ihnen gemeinsam zu leben vergönnt waren, für beide glückliche.

Bei der Naturforscherversammlung konnte Barth schon mittheilen, dass er gleichzeitig mit Engelhart und Latschinoff das rohe toluolsulfosaure Kali in ein Para- und Meta-Salz getrennt und diese einzeln in die entsprechenden Kresole und Oxysäuren übergeführt habe.

Der Verlauf der Versammlung war, dank der umsichtigen Vorbereitung und der glücklichen Wahl des Ortes ein glänzender, die Zahl der Theilnehmer eine ausserordentlich grosse. Neben ernstem Streben förderte die fröhlichste Gemüthlichkeit den Hauptzweck der Versammlung die persönliche Annäherung und wohl nur wenigen Festtheilnehmern dürfte die angenehme Erinnerung an die heiteren Tage in Innsbruck, die Einfahrt im Salzbergwerke zu Hall, die Aussicht von den Lanser-Köpfen und vor allem die Fahrt über den Brenner und der Aufenthalt im gastlichen Bozen entschwunden sein. Mit einem dreimaligen Hoch auf die Geschäftsführer schloss die Versammlung.

Bei Wiederaufnahme seiner Arbeiten im Laboratorium, wies er in Fortsetzung seiner Studien über Toluolsulfosäure nach, dass das Kresol aus Thymol der Orthostellung entspricht, indem es mit Aetzkali Oxybenzoësäure liefert. Aus dem Parakresol gewann er eine Parakresolsulfosäure, welche im schmelzenden Kali in Protocatechusäure überging und daneben geringe Mengen von Paraoxybenzoësäure, nebst einer nicht genügend rein zu erhaltenden Substanz giebt, welche möglicherweise Orcin ist. Vom Orcin zeigt er, dass es sich mit Aetzkali nicht in eine Dioxybenzoësäure überführen lässt. Metakresol-

sulfosäure, welche er darstellt, giebt ihm mit Aetzkali verschmolze eine so geringe Ausbeute an in Aether löslichen Verbindungen, das die Producte nicht genügend charakterisirt werden können. Orthokresol liefert ihm wieder Protocatechusäure. — Bei den Versuchen über die Beständigkeit des Phenols im schmelzenden Kali findet er dass dasselbe dabei in Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure übergeführt wird, als Hauptproduct jedoch ein Diphenol liefert, das sich als Kaliverbindung durch Jodmethyl in ein zum Theil krystallisirendes Dianisol überführen lässt.

Nachdem er noch den Nachweis geliefert, dass die genannten Producte nicht einer Verunreinigung des Phenols entstammt sein konnten, gab er eine Erklärung über die Entstehung der gebildeten Substanzen.

Die Herbstferien verbringt er seit seiner Verehelichung auf dem herrlichen Mittelgebirge südlich von Innsbruck bei dem Dörfchen Lans; in einem unansehnlichen einfachen Bauernhause »Kratzberg« ist seine Wohnung. Von den ihm so bekannten Stubaier Gletschern bis zum Kaisergebirge reicht hier der Blick, und der nahe See ladet zum Bade. Fröhliche Geselligkeit und herzliche Gastfreundschaft rufen Freunde und Bekannte aus Nah und Fern, und unterbrochen wird der heitere Aufenthalt nur durch Ausflüge und Jagden. An erstern nimmt stets auch seine Gattin theil, und nicht selten traf man die kleine lustige Frau, wetterhart und unerschrocken an der Seite ihres Gatten, im schroffsten Hochgebirge. Für seine Jagden liebte Barth, trotz der urwüchsigen Unterkunft, besonders die Alpe Erl und den Martinsberg mit ihrer wechsel- und sagenreichen Umgebung. Auch seine liebe Frau konnte es sich nicht versagen, hier Reh und Gemsen im Freien zu belauschen und dem Adler ins Nest zu gucken.

Zurückgekehrt in sein Heim ist Barth wieder der unermüdliche Fachmann. Während er den grössten Theil des Tages im Institute verbringt, ist er oft bis Mitternacht mit der Abfertigung seiner umfangreichen Correspondenz beschäftigt. Bei den weiteren Studien über die Ersetzbarkeit der Sulfogruppen durch Hydroxyle stellt er in Gemeinschaft mit Senhofer durch gleichzeitige Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure und Vitriolöl auf Benzoësäure eine neue Verbindung dar, welche er durch zahlreiche Analysen, sowohl der freien Säure als auch mehrerer Salze, als Disulfobenzoësäure charakterisirt. Das Kalisalz dieser Säure gab beim Verschmelzen mit Kali eine neue Isomere der Protocatechusäure, die später α-Resorcylsäure genannte Verbindung. Er stellte ihre Formel und die Zusammensetzung mehrerer Salze derselben fest, wies nach, dass sie mit Brom in ein gut krystallisirendes, dreifach gebromtes Product übergeht, dass sie eine Abspaltung von Kohlensäure unter Bildung eines Bihydroxylbenzoles in gewöhnlicher Weise nicht gestattet und

führt sie endlich durch Destillation und ebenso durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in ein Condensationsproduct über.

Von der Disulfobenzoësäure zeigt er weiter, dass sie mit ameisensaurem Natron verschmolzen Isophtalsäure liefert.

In einer Publication über die Umwandlung der Oxybenzoësäure in Protocatechusäure und die Constitution der letzteren zeigt er nochmals in exaktester Weise gegenüber gegentheiligen Aeusserungen, dass sowohl Oxybenzoësäure wie Paraoxybenzoësäure sich in Protocatechusäure überführen lassen, zieht daraus Schlussfolgerungen über die Constitution der Protocatechusäure und der Bihydroxylbenzole und spricht sich mit einer Wärme für die Brauchbarkeit der Kalischmelze für Ortsbestimmungen aus, welche dem Scharfblick und der Uebung, die er sich in dieser Reaction eigen gemacht, ebenbürtig an der Seite steht.

Im folgenden Jahr bringt er eine Notiz über seine Versuche zur Synthese des Tyrosins und constatirt weiter, dass schmelzendes Kali auf Benzoësäure gleichzeitig oxydirend und reducirend wirke. Die Producte der Oxydation sind vorherrschend krystallisirt und darunter lässt sich Paraoxybenzoësäure nachweisen, jene der Reduction amorph und daher nicht genügend charakterisirbar.

In Fortsetzung der Untersuchung der Dioxybenzoësäure weist er (mit Senhofer) nach, dass diese Säure sowohl bei der Destillation, wie bei Behandlung mit Schwefelsäure, Wasser abspaltet und dabei in ein Tetraoxyanthrachinon übergeht, das bei der Destillation mit Zinkstaub Anthracen liefert. Er stellt mehrere salzartige Verbindungen des Körpers dar und nennt ihn Anthrachryson. Die Dioxybenzoësäure führt er weiter in eine einfach gebromte Säure über, giebt neben ihrer Analyse die Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedener Salze derselben, weist nach, dass sie durch schmelzendes Kali in Gallussäure übergeführt werden kann und zieht daraus Schlussfolgerungen über die Constitution der Dioxybenzoësäure. Zur Ermittlung der gegenseitigen Stellung der Hydroxyle in derselben, stellt er sich eine Diäthyldioxybenzoësäure dar, um vielleicht von dieser durch Destillation mit Kalk zu einem Diäthyldioxybenzol und im weiteren zu einem Dioxybenzol zu gelangen. Er erhielt dabei ein Oel, das weder durch schmelzendes Kali noch durch Jodwasserstoff in ein Bihydroxylderivat übergeführt werden konnte, durch letzteres Reagens aber in ein Harz überging, das in alkalischer Lösung höchst auffallende dichroistische Erscheinungen zeigte. Durch den Nachweis, dass auch Diäthylresorcin ein gleiches Verhalten gegen Jodwasserstoff zeigte, liefert er den Beweis, dass auch diese Reaction bis zu einem bestimmten Grade zur Ermittlung der gegenseitigen Stellung der Hydroxyle zu verwerthen sei. Desgleichen zeigte er von der Oxybenzoësäure, dass sie durch wasserentziehende Mittel, wie hohe

Temperatur und Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorzink ei Condensationsproduct, Anthraflavon liefert, das mit dem Anthrachryso und der Rufigallussäure viel Aehnlichkeit hat, vor allem mit Zinkstaub destillirt Anthracen liefert und bei der Analyse sich als isomere Alizarin erweist. Nach Feststellung der Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Condensationsproductes und Darstellung mehrerer Salze und eines Biacetylderivates desselben weist er nach, dass es in schmelzendem Kali geringe Mengen Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure und eine krystallinische Verbindung mit rother Eisenreaction liefert und giebt die unterscheidenden Merkmale des Anthraflavons gegenüber Chrysaminsäure, Alizarin und Isoalizarin. Zur weiteren Aufklärung der Constitution der Dioxybenzoësäure unterwirft er (mit Senhofer) die Disulfobenzoësäure der Destillation mit Cyankalium und erhält dabei unter Eliminirung der Carboxylgruppe ein Dicyanbenzol, das beim Kochen mit Kalilauge Isophtalsäure lieferte. Da das gleiche Dicyanbenzol auch aus Benzoldisulfosäure erhalten wurde, welche mit Aetzkali Resorcin lieferte, war ein weiterer Anhaltspunkt zur Präcisirung der Stellung der Hydroxyle gegeben. An diese Publication knüpfte sich eine Controverse über die Identität der erwähnten Dicyanbenzole und der aus denselben sich bildenden Dicarbonsäuren, welche eine neuerliche Untersuchung der Benzoldisulfosäure nothwendig machte, die ergab, dass je nach Temperatur und Länge der Einwirkung des Vitriolöls auf Benzolsulfosäure wechselnde Mengen von Benzolmeta- und Benzolparadisulfosäuren sich bilden, von denen erstere sich in Metadicyanbenzol und im weiteren Verlaufe in Isophtalsäure, letztere in Paradicyanbenzol und Terephtalsäure überführen lässt.

Da beide Disulfosäuren in der Kalischmelze Resorcin lieferten, führte das Studium dieser mit guter Ausbeute verlaufenden Umlagerung zur Darstellung einer neuen Phenolsulfosäure, welche wegen ihres Verhaltens zu Cyankalium als Metaverbindung sich erwies, während der bisher als Phenolmetasulfosäure bezeichnete Körper der Orthoreihe zugewiesen werden musste.

Von seinen Schülern Malin, Koelle, Schardinger, Senhofer waren gleichzeitig Arbeiten publicirt worden, welche meist auf demselben Arbeitsgebiete sich bewegend, bis zu einem gewissen Sinne Ergänzungen der früher besprochenen darstellten.

Das Studienjahr 1875—76 hatte für Barth gewaltige Veränderungen vorbereitet. Durch plötzlichen Tod war Hlasiwetz der technischen Hochschule entrissen worden und Professor von Schneider zog sich von seiner Lehrthätigkeit an der Universität zurück, um beim Ministerium des Innern eine wichtige Stelle zu übernehmen. Dadurch waren in Wien zwei Lehrkanzeln der Chemie frei geworden. Da die Frage an Barth herantrat, welche derselben zu übernehmen er

bereit wäre, fuhr er während der Pfingstferien nach Wien, um die Institute näher kennen zu lernen. Seit Monaten schon war bei seiner Frau zeitweises Unwohlsein eingetreten, ohne dass dieser Zustand zu ernsten Bedenken Veranlassung gab oder gar eine plötzliche Katastrophe befürchten liess. In Wien sollte Barth nun die Nachricht ereilen, dass fast momentan die Gefahr für das Leben seiner Frau auf das Höchste gestiegen sei, und bei seiner raschen Zurückkunft konnte ihm sein greiser Vater nur mehr von dem Tode der theuern Gattin die traurige Mittheilung machen. In stummer Trauer kämpfte er den Schmerz durch unermüdliche fieberhafte Thätigkeit nieder, und so traf ihn noch die Ernennung zum Professor an der Universität in Wien vom 9. August 1876. Mit höchst getheilten Empfindungen nahm er sie auf. So sehr er den grossen Wirkungskreis sich ersehnt hatte, so fiel es ihm jetzt doch schwer, sich von den greisen Eltern und den vielen Freunden und Kollegen zu trennen und die geliebte Heimath zu verlassen, um allein als Witwer in die Grossstadt zu ziehen. Diese Gemüthsstimmung prägte auch dem Valet, welches ihm am Tage vor seiner Abreise gegeben wurde, den charakteristischen Stempel auf.

Mit Beginn des Wintersemesters 1876—1877 trat Barth die neue Stellung an der Wiener Universität an. Mit der ihm eigenen Energie nimmt er eine durchgreifende Aenderung in der Eintheilung und Einrichtung des Laboratoriums vor und führt sie in kurzer Zeit zu Ende.

Ein reges wissenschaftliches Leben entfaltete sich nun unter dem anregenden Einflusse des neuen Vorstandes an dem Institute. Nicht nur die Angestellten der Anstalt (Weidel, Gruber, Kretschy, Goldschmiedt), auch mehrere ältere Chemiker, die sich bereits einen Namen in der Wissenschaft erworben hatten, wie Schreder, Etti und der Barth eng befreundete Graf Grabowski hatten sich um ihn geschaart, um an den geplanten Untersuchungen theilzunehmen; eine grosse Anzahl Studirender wurde nach und nach zur wissenschaftlichen Arbeit herangezogen, und eine eifrige, fieberhafte Thätigkeit bemächtigte sich Aller. Bis tief in die Nacht wurde im Laboratorium gearbeitet, und die wissenschaftliche Production jener Zeit kann geradezu eine imposante genannt werden. Nicht weniger als 170 Abhandlungen, theilweise höchst bedeutungsvollen Inhaltes, sind seit Barth's Amtsantritt im Jahre 1876 bis zu dessen Tode aus dem seiner Leitung anvertrauten Institute hervorgegangen; manche von den jüngeren Mitarbeitern nehmen heute hervorragende Stellungen an Hochschulen des In- und Auslandes ein, nicht wenige aber sind ihrem Lehrer in das Reich der Schatten vorausgegangen.

In Gemeinschaft mit Weidel wendet sich Barth zunächst der Untersuchung jenes dichroïstischen Harzes zu, dessen Entstehen er

zuerst bei Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf Resorcin unter erhöhtem Drucke beobachtet hatte. Es stellt sich heraus, dass es identisch ist mit jenen Substanzen, welche später von Anderen bei Einwirkung von Natrium, Schwefelsäure etc., auf Resorcin erhalten worden sind. Das Harz besteht im Wesentlichen aus zwei Verbindungen, welche nach ihrem Verhalten gegen Acetylchlorid, Kalihydrat und Zinkstaub als Aether des Resorcins aufgefasst werden mussten und zwar der Eine gebildet aus zwei Molekülen dieses Körpers durch Abspaltung von Einem, der Andere aus vier Molekülen durch Austritt von drei Molekülen Wasser. Die Bildung des ersten Aethers wird als Reaction zum Nachweise des Resorcins empfohlen, die sich, was ihre Empfindlichkeit betrifft, der Bayer'schen Fluoresceïnreaction an die Seite stellen kann.

In einer bald darauf veröffentlichten Arbeit »zur Geschichte der Dioxybenzoësäure verwerthet Barth die Thatsache, dass man aus den Producten der Destillation von Diäthyloxybenzoësäure mit Kalk unter dem Einflusse von Salzsäure dieselben Substanzen erhält, wie aus Resorcin und Diäthylresorcin zur Bestimmung der Constitution der Dioxybenzoësäure.

Gleichzeitig unternimmt er grösstentheils mit dem auch bereits verschiedenen Josef Schreder im Anschlusse an schon in Innsbruck ausgeführte Arbeiten eine durch viele Jahre hindurch fortgesetzte Untersuchungsreihe über die Einwirkung schmelzender Alkalien auf eine grosse Anzahl aromatischer Substanzen, welche viele und bemerkenswerthe Resultate zu Tage förderte.

Vor Jahren schon hatte Barth als Nebenproduct bei der Phenol-Kalischmelze einen Körper $C_{12}H_{10}O_2$, der Diphenol genannt worden war, erhalten. Er wird nun in grösserem Maassstabe bereitet und daran gezeigt, dass er aus zwei Isomeren besteht von denen eines, α-Diphenol vorwiegend, das Andere, β-Diphenol in untergeordneter Menge vorhanden ist. Die Formel wird durch Analyse, Dampfdichte und Reduction der beiden Substanzen zu Diphenyl sichergestellt. Es werden die beiden Dimethyläther, vom α-Diphenol, überdies eine Disulfosäure dargestellt, deren Sulfogruppen unter dem Einflusse schmelzenden Kalis durch Hydroxyle ersetzt werden. Die Eisenreaction dieses Tetraoxydiphenyls deutet an, dass ein Dibrenzcatechin vorliegt.

Auch das Thymol hat Barth eingehend in seinem Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat untersucht. Bei der Reaction entwickelt sich ein penetranter, die Augen stark reizender Dampf, was, da die Wirksamkeit der Abzugsvorrichtungen in seinem Laboratorium Alles zu wünschen übrig liess, ihn veranlasste, die Schmelzoperationen im Hofe des Institutes auszuführen. Es war zur Weihnachtszeit des Jahres 1877, der Schnee lag meterhoch und das Thermometer stand

ief unter dem Nullpunkte. Dies hatte für den auf den Gletschern seiner heimathlichen Alpen abgehärteten Forscher nichts Abschreckendes, es hatte den Anschein, als ob es vielmehr seiner Arbeit einen besonderen Reiz verleihen würde. Mit der Schaufel befreite er selbst eine Ecke des Hofes von dem Schnee und verarbeitete in wenigen Tagen im einfachen Lodenrocke mehrere Kilogramm Thymol im Freien.

Neben mehreren nicht näher untersuchten Zersetzungsproducten findet er Oxybenzoësäure, Terephtalsäure und eine bis dahin unbekannte Säure $C_{10}H_{10}O_3$, die den Namen Thymooxycuminsäure erhält; eine Reihe von Salzen, der Aethylester, ein Dibromproduct und das Anhydrid werden zur näheren Charakterisirung der Substanz kennen gelehrt.

Vor längerer Zeit schon hatte Barth die Beobachtung gemacht, dass, wenn man Benzoësäure mit schmelzendem Aetznatron behandelt, der Verlauf des Processes ein anderer sei, als bei Anwendung von Kalihydrat; er ging nun mit Schreder daran, zu untersuchen, welchen Einfluss die Substitution von Natron für Kali auf den Gang der Reaction beim Phenol haben werde. Es wurde das interessante Resultat gefunden, dass sich unter den erwähnten Bedingungen nur sehr geringe Mengen von Diphenolen bilden, dass hingegen das Phenol in beträchtlichen Quantitäten zu Resorcin, Brenzcatechin und Phloroglucin oxydirt werde. Hiermit war die erste synthetische Darstellung des Phloroglucins gelungen, gleichzeitig lehren uns aber Barth und Schreder auch eine zweite.

Es ist nach Versuchen Senhofer's nicht möglich, in der von diesem Forscher entdeckten Benzoltrisulfosäure alle drei Sulfogruppen in der Kalischmelze durch Hydroxyle zu ersetzen; bei Anwendung von Aetznatron gewinnen Barth und Schreder aus derselben Phloroglucin, in einer Ausbeute von 25—30 pCt. der theoretischen. In weiterer Verfolgung des Gegenstandes finden sie ferner, dass Resorcin in der Natronschmelze 60—70 pCt. Phloroglucin liefere, so dass diese Reaction unbedingt als bequemste und billigste Methode der Darstellung dieses Körpers bezeichnet werden kann. Nebenbei entsteht auch Brenzcatechin und ein Isomeres des vor Jahren durch Schreder entdeckten Sappanins, das als Diresorcin erkannt wurde.

Inzwischen waren mit Goldschmiedt die Studien über die Ellagsäure begonnen worden. Rembold hatte im Innsbrucker Laboratorium aus dieser Säure durch Destillation über erhitzten Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff erhalten, den er für ein Isomeres des Anthracens und Phenanthrens hielt und Ellagen nannte. Bei genauer Untersuchung wird jetzt gefunden, dass dieser Kohlenwasserstoff eine andere Zusammensetzung hat und identisch ist mit Berthelot's Fluoren. Die bei Einwirkung schmelzender Alkalien beobachteten und isolirten

Spaltungsproducte, Hexaoxydiphenylenketon, α- und β-Hexaoxyd phenyl bieten im Vereine mit der Untersuchung der Salze und eine Acetylproductes der Ellagsäure genügende Anhaltspunkte, um eine Schluss auf die Constitution dieser complicirten Substanz zu er möglichen und ihre Beziehungen zur Gallussäure, Gerbsäure und Rufi gallussäure klar zu machen.

So suchte und fand Barth in eifrigster rastloser Thätigkeit, i seinen wissenschaftlichen Erfolgen Trost und Entschädigung für Alle was ihm versagt war; war er doch aus einem in grausamer Weis vom Schicksale zerstörten glücklichen Eheleben als einsamer Wittwe nach Wien gekommen, in seiner Heimath die greisen Eltern und zahlreiche Freunde der Jugend verlasseud. Hier stand er in der ersten Zeit nur Fremden gegenüber. Gewöhnt, in seiner Heimath die Schönheiten der Natur, die er mit glühender Begeisterung liebte, täglich zu geniessen, fühlte er sich im Häusermeere der Grossstadt eingeschlossen, beengt. Auf jede erreichbare Weise suchte er sein Bedürdniss nach freier Luft und ausgiebiger Bewegung zu befriedigen. Täglich konnte man ihn im Winter zur bestimmten Stunde auf der herrlichen Ringstrasse wandelnd sehen — im Sommer war er ein regelmässiger Besucher des Praters. Während der Jagdzeit brachte er die Sonntage zumeist in den am Bisamberge nächst Wien gelegenen Jagdrevieren zu; sonst war er wohl der häufigste Gast auf dem Kahlen- und Leopoldsberg. Oft auch kehrte er am Samstag Mittag der Hauptstadt den Rücken, um im Winter Sonntags auf der glatten Eisfläche des Neusiedlersees, zuweilen auf dem noch viel entfernteren Gmundnersee, seine Kunst als Schlittschuhläufer zu üben oder um im Frühjahre des Nachts in den steirischen Alpen den balzenden Auerhahn anzuspringen. Stets ist er aber Montag zur gewohnten Stunde wieder bei der Arbeit zu finden. Doch all dies genügt seinem kraftstrotzenden Organismus nicht, seine Muskeln sind zu regelmässiger anstrengender Uebung erzogen und er weiss ihnen auch diese zu verschaffen, indem er durch viele Jahre hindurch täglich beim ersten Morgengrauen sich in den Laboratoriumskeller begiebt, um dort mit Säge und Beil das Brennholz für den Bedarf seines Laboratoriums klein zu machen.

Bald hatte er sich einen Kreis guter Freunde erworben; der Physiker Loschmidt, der Pflanzenphysiologe Wiesner hatten sich ihm zunächst enger angeschlossen, sein nächster Fachcollege Lieben war ihm stets im schönsten Verhältnisse ungetrübter Freundschaft verbunden und auch die jüngeren Fachgenossen, die in dienstlicher Beziehung zu ihm standen und mit denen er stets in wohlwollendster collegialer Weise verkehrte, waren ihm in aufrichtiger, dankbarer Verehrung zugethan. Auf Barth's Anregung wurden auch regelmässige gesellige Zusammenkünfte der Professoren der philosophischen Facultät veranstaltet, bei welchen der liebenswürdige, leb-

afte und in der Unterhaltung anregende Mann bald sich die Herzen uch jener Collegen gewann, die ihm bis dahin ferner gestanden varen. Ohne es anzustreben war er schnell zu hervorragender Stelung und maassgebendem Einfluss in der Facultät gelangt. Mit Recht rachte Alles diesem biederen Manne von auserlesener Bildung und ornehmster Denkungsart Zuneigung und Vertrauen entgegen. Seine vohlwollende Gesinnung, sein conciliantes, zur Versöhnung neigendes Wesen machte ihn besonders geeignet, dort zu vermitteln, wo der Gegensatz der Meinungen es erforderte; er ging hierbei immer objectiv und nach ehrlicher Ueberzeugung vor, und sein klarer Verstand, liess ihn dabei zumeist Wege finden, die alle Betheiligten befriedigen konnten.

Die Oster- und Sommerferien verlebte Barth stets in Tirol. Mit grösster Unruhe sah er immer dem für die Abreise in Aussicht genommenen Tage entgegen. Nach kurzem Besuche der Mutter, begab er sich in das mit einigen Freunden gepachtete Jagdrevier in den Enneberger Dolomiten. Jeder Tag war ihm hier im schönen Rauhthal zu kurz, obwohl er immer als der Erste vom Lager sich erhob und als der Letzte wieder hinstreckte. Gleich emsig und bewährt wie als Wildmeister und als Schütze war er als Koch der Gesellschaft. Erst in den späteren Jahren, als ein Jagdhäuschen entstanden war, überliess er die wirthschaftliche Thätigkeit andern Händen. Am fröhlichsten war er stets abends, nachdem er für die Jagd des nächsten Tages alle Anordnungen getroffen hatte, wenn im engsten Freundeskreise die Gläser klangen; frischen Muthes kehrte er dann im Herbste zu seiner Berufsthätigkeit zurück.

Die Studien über die Verschiedenheit der Wirkung von Kali und Natron in höherer Temperatur auf aromatische Verbindungen, werden im Herbste 1875 mit Schreder wieder aufgenommen und zunächst eine grössere Zahl von Säuren der Reaction unterworfen. Es ergiebt sich, dass bei Einwirkung schmelzenden Natronhydrates in allen Fällen zunächst dieselbe Zersetzung eintritt, die in der Abspaltung von Kohlensäure besteht, worauf dann je nach der Natur des bleibenden Körpers, weitere Reactionen erfolgen können. Nur bei aromatischen Säuren mit längerer carboxylirter Seitenkette scheint diese fast vollständig eliminirt zu werden, während bekanntlich die meisten aromatischen Säuren sich gegen schmelzendes Kalihydrat beständig verhalten und besonders Abspaltung von Kohlensäure nur sehr selten beobachtet worden ist. In den Bereich der Untersuchung wurden bezogen: Benzoësäure, Trimellithsäure, Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure, die alle hauptsächlich Benzol, neben etwas Diphenyl lieferten, die drei isomeren Oxybenzoësäuren aus denen Phenol, Protocatechusäure aus der Brenzcatechin, die Dioxybenzoësäure und die α-Dioxybenzoësäure aus denen Resorcin entsteht. Gallussäure giebt neben

Pyrogallol eine zweite Verbindung, höchst wahrscheinlich ein Hexaoxydiphenyl; Phloretinsäure lässt Paraoxybenzoësäure und Phenol entstehen, aus Hydroparacumarsäure und Paracumarsäure wird Paraoxybenzoësäure gebildet, während Oxyterephtalsäure, als Zwischenproduct der Reaction, Salicylsäure und Oxybenzoësäure, als Endproduct Phenol liefert.

Mit von Schmidt wird gleichzeitig nachgewiesen, dass die längstbekannte α-Phenoldisulfosäure in der Kalischmelze leicht eine Sulfogruppe gegen Hydroxyl vertauscht und dass hierbei auch Brenzcatechin entstehe, dass es hingegen nicht gelingt, daraus eine Trihydroxylbenzoësäure zu erhalten. Bei Anwendung von Aetznatron verläuft der Prozess etwas anders; es entsteht neben der auch in der Kalischmelze gebildeten Dihydroxylbenzoëmonosulfosäure und, wie durch besondere Versuche festgestellt wird, aus dieser — etwas Protocatechusäure. Es ist hierdurch wohl zum ersten Mal der eigenthümliche Fall beobachtet worden, dass eine Sulfogruppe direct durch Carboxyl ersetzt wird. Durch dieses Resultat wurde die untersuchte Dihydroxylbenzosulfosäure als Brenzcatechinmonosulfosäure gekennzeichnet, in welcher die Sulfogruppe den Hydroxylen gegenüber dieselbe Stellung einnimmt, wie in der Protocatechusäure.

Auch zu einer anderen interessanten Beobachtung bot diese Arbeit die Gelegenheit, dass nämlich wässerigen Lösungen von neutralem protocatechusaurem Barium ein grosser Theil der Protocatechusäure, offenbar unter gleichzeitiger Bildung eines basischen Salzes, durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden können.

Im Jahre 1879 zum wirklichen Mitgliede der kais. Akademie der Wissenschaften gewählt, der er seit 1876 als correspondirendes angehört hatte, gab Barth bald die Anregung zur Herausgabe der »Monatshefte für Chemie«, einer Sammlung sämmtlicher, chemische Probleme oder damit verwandte Gegenstände behandelnden Arbeiten, die in den Sitzungsberichten der Akademie Aufnahme finden. Diesem seinem Schoosskinde widmete er viel Zeit und arbeitete selbst alljährlich mit erstaunlichem Eifer das Sach- und Autorenregister dieser nun im 12. Jahrgange stehenden Zeitschrift aus, das geradezu als Muster an Ausführlichkeit, Correctheit und Vollständigkeit gelten kann.

Im Vereine mit Michael Kretschy, der auch bereits seit mehreren Jahren nicht mehr unter den Lebenden weilt, wurde das Studium des in den Kokkelskörnern vorkommenden Bitterstoffes, des Pikrotoxins, welches nahezu zwei Decennien früher durch Barth bereits untersucht worden war, wieder aufgenommen. Mit seltenem Fleisse und grosser Ausdauer gelingt es, nach vielen Hunderten von Krystallisationen, das ursprünglich als einheitliche Verbindung, als chemisches Individuum angesehene Pikrotoxin, in drei verschiedene Substanzen

ikrotoxin, Pikrotin und Anamirtin zu zerlegen, von welchem nur eine, für welche der alte Name beibehalten wird, toxische Wirkungen besitzt und die in dem untersuchten Gemenge ungefähr in dem proentischen Verhältnisse 32 : 66 : 2 enthalten sind. Ueber hundert Elementaranalysen mussten zur Orientirung über die Zusammensetzung der einzelnen Fractionen und zur Erkennung der fortschreitenden Trennung gemacht werden, da der Schmelzpunkt hierfür kein Kriterium bot.

Diese Arbeit war der Anlass zu einer heftigen Controverse, namentlich mit italienischen Fachgenossen. Die Meinungsverschiedenheit bezog sich nicht nur auf die den in Rede stehenden Substanzen beizulegenden Formeln. Während Barth und Kretschy behaupteten durch ihre Behandlung des (alten) Pikrotoxins nur eine Trennung der in den Kokkelskörnern vorkommenden Verbindungen erreicht zu haben, meinen die Gegner, es sei in diesen nur eine Verbindung präexistirend (das alte Pikrotoxin), die durch die Einwirkung der angewandten Lösungsmittel bei der oftmaligen Krystallisation allmählich in zwei verschiedene Spaltungs-Producte zerlegt worden sei. Die Argumente, die Barth und Kretschy in zwei weiteren Abhandlungen für ihre eigene Auffassung und gegen die ihrer Gegner vorbringen, sind überzeugend, bezüglich der ersten der strittigen Fragen; sie verleihen auch der Ansicht, dass das alte Pikrotoxin ein Gemenge sei, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Als endgültig entschieden kann dies aber heute noch nicht gelten.

In der feierlichen Sitzung der kais. Akademie der Wissenschaften am 29. Mai 1880 hält Barth den dem jüngsten wirklichen Mitgliede obliegenden Vortrag, der auch im Drucke erschienen ist. Als Vorwurf für denselben hatte er sich eine Besprechung der nächsten Aufgaben der chemischen Forschung gewählt. Eine Fülle origineller Ideen zeichnet diese Rede aus, die auch durch die gewählte formvollendete Sprache bemerkenswerth ist.

Noch in demselben Jahre wird eine Arbeit über Mesitylendisulfosäure mit Herzig zu Ende geführt. Schmelzendes Kalihydrat lässt aus dieser Säure unter allen Umständen immer nur die bekannte Fittig'sche Oxymesitylensäure entstehen. Bei der trockenen Destillation der Sulfosäure wird beinahe quantitativ Mesitylen gebildet; mit Brom liefert sie Dibrommesitylen.

Professor Max Gruber, damals Barth's Assistent, hatte in einer, auf dessen Veranlassung durchgeführten Untersuchung gefunden, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Protocatechusäure, neben verschiedenen Nitroproducten, Kohlen- und Oxalsäure, eine Säure gebildet werde, der die Zusammensetzung: $C_4H_4O_4$ zukommt; die Säure giebt leicht Kohlensäure ab, wobei Tartronsäure entsteht. Die, wie es schien, dreibasische neue Säure wurde Carboxy-

tartronsäure genannt, denn es konnte ihr nur die Structurformel $C \begin{matrix} \diagup (COOH)_3 \\ \diagdown OH \end{matrix}$, zugeschrieben werden, in welcher ein Kohlenstoffatom mit drei anderen direct verbunden erscheint.

Barth hielt es für unwahrscheinlich, dass die Carboxylgruppe der Protocatechusäure bei der energischen Reaction nicht abgespalten worden sei, und meinte daher, dass die vier Kohlenstoffatome der Carboxytartronsäure sämmtlich aus dem Benzolkerne stammen. Diese Ansicht erwies sich als richtig, denn als er Brenzcatechin in gleicher Weise mit salpetriger Säure behandelte, wurde ebenfalls Carboxytartronsäure gebildet. Diese interessante Beobachtung wurde von Barth in dem Sinne gedeutet, dass dasjenige Kohlenstoffatom, welches in der Carboxytartronsäure mit drei anderen Kohlenstoffen verbunden sei, diese Bindungen bereits im Benzolkerne besitze; dann müsse aber dasselbe auch für die anderen fünf Kohlenstoffatome gelten, das Benzol enthalte also nicht drei doppelte und drei einfache Bindungen, sondern neun einfache Bindungen, oder mit andern Worten, Kekulé's Sechseckformel sei nicht der wahre Ausdruck für die Structur des Benzols, sondern man müsse Ladenburg's Prismenformel oder eine ihr gleichwerthige, als solchen acceptiren. Dieser Schluss schien durch die bald darauf veröffentlichten thermochemischen Untersuchungen Thomsen's eine Bestätigung zu erfahren. Mehrere Jahre später hat jedoch Kekulé gezeigt, dass die Carboxytartronsäure nicht die Structur habe, die durch ihren Namen ausgedrückt wird, dass diese Säure sich aus Weinsäure bereiten und in Traubensäure umwandeln lasse, dass ihre Kohlenstoffatome demnach eine normale Anordnung haben müssen. Barth's Beobachtung hat demnach für die Theorie des Benzols keine weitergehende Bedeutung, sie ist aber als einer der bemerkenswerthesten Uebergänge aus der aromatischen in die Fettreihe von ganz hervorragendem Interesse.

Barth stellt gleichzeitig fest, dass Phenol und Pyrogallol bei der Behandlung mit Stickstofftrioxyd keine Carboxytartronsäure liefern, welche aber bei derselben Reaction, wie Herzig später fand, aus Guajacol reichlich entsteht.

In einer Notiz beschreibt er das aus Pyrogallol entstehende Mononitro- und das daraus durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bereitete Monoamidopyrogallol.

In die Zeit von 1882—84 fällt wieder eine Reihe von Publicationen mit Schreder über die Einwirkung von schmelzendem Kali- und Natronhydrat auf aromatische Substanzen. Sie finden, dass Orcin mit Aetznatron neben geringen Mengen eines krystallisirten Körpers, $C_{13}H_{12}O_4$ (Methyltetraoxydiphenyl oder Tetraoxydiphenylenmethan), etwas Phloroglucin Brenzcatechin und Resorcin giebt. Die Unter-

uchung der Gallussäure wird nochmals aufgenommen und festgestellt, ass ausser den bereits früher ermittelten Reactionsproducten auch ier Phloroglucin entsteht.

Die Benzoësäure wird nun auch zur Ergänzung früherer Beobachtungen eingehend in ihrem Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat untersucht. Als Producte dieser Einwirkung konnten die drei Oxybenzoësäuren, Ortho-α-Oxyisophtalsäure sowie die Para- und Metadiphenylcarbonsäure isolirt werden, von denen eine Reihe von Salzen und neuen Derivaten dargestellt wurden. An dem Natronsalz dieser beiden Säuren wird eine ähnliche Wahrnehmung gemacht, wie sie schon früher Barth und Schmidt von dem protocatechusauren Barium mittheilen konnten. Der wässrigen Lösung dieses Salzes kann nämlich durch häufiges Ausschütteln mit Aether ein grosser Theil freier Säure entzogen werden. Neben den genannten Säuren, entstehen bei der Reaction noch verschiedene andere complicirt zusammengesetzte Substanzen, deren Natur nicht ergründet werden konnte.

Zu den interessantesten Entdeckungen, die Barth und Schreder bei ihren zahlreichen gemeinsamen Arbeiten gemacht haben, ist unbedingt diejenige dss Oxyhydrochinons zu zählen, das beim Schmelzen von Hydrochinon mit Aetznatron entsteht, ohne dass dabei die Bildung von Pyrogallol und Phloroglucin nachweisbar wäre. Diese Synthese machte es möglich, bei gleichzeitiger Verwerthung früher ermittelter Thatsachen einer ganzen Reihe von wichtigen aromatischen Verbindungen, für welche die relative Stellung der Seitenketten noch nicht in unanfechtbarer Weise sichergestellt war, ihren Platz im chemischen Systeme anzuweisen, so dem Pyrogallol und Phloroglucin, der Gallussäure, der Senhofer'schen Pyrogallocarbonsäure und der von demselben Forscher entdeckten Gallocarbonsäure. Ausser dem Oxyhydrochinon werden bei dieser Gelegenheit noch zwei neue Substanzen entdeckt, Dihydrochinon und ein viertes (α-)Hexaoxydiphenyl. Obwohl die Bereitung des neuen Trioxybenzols, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit, mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist, gelang es doch eine genügende Quantität davon zu gewinnen, um es eingehend zu studiren: es wurde ein Triacetylderivat dargestellt, durch Einwirkung von Brom wurde es in Tribromoxychinon, durch Salpetersäure in Oxychinhydron übergeführt. Auch das neue Hexaoxydiphenyl wurde genauer studirt.

Nebenbei hatte Barth im Vereine mit Weidel die Analyse der Mineralquellen von Levico bei Trient ausgeführt und Versuche über die Oxydation des Morphins gemacht, worüber eine vorläufige Mittheilung vorliegt.

Inzwischen hatten sich bei Barth die ersten Symptome eines beginnenden schweren Herzleidens eingestellt; mit staunenswerther

Energie und eiserner Consequenz kämpfte er gegen die Krankheit an. Trotz der vielen schlaflosen Nächte, trotz der asthmatischen Anfälle, die ihn immer häufiger belästigen, versucht er es immer noch, die ihm zum Bedürfnisse gewordene experimentelle Arbeit wieder aufzunehmen, doch leider vergeblich. Stets zwang ihn physisches Leiden, dieselbe wieder zu sistiren. Auch dem Jagdvergnügen musste er jetzt entsagen. Das hohe Körpergewicht, das er trotz grösster Mässigung in seiner Lebensweise erreicht hatte, die immer stärker auftretenden Athembeschwerden und Herzbeklemmungen machten es ihm unmöglich, in seinem Enneberger Reviere die nur mit grossen Beschwerden erreichbaren Stände zu erklimmen. Ein oder das andre Mal noch erreicht der 140 Kilogramm schwere Mann, von seinen Freunden, die ihm gerne das Vergnügen verschaffen wollten noch einmal einen flüchtigen Gemsbock zu erlegen, geschoben und gezogen, einen der leichter zugänglichen Stände, dann schliesst er für immer ab mit dem, was ihm nächst der Wissenschaft stets das Liebste gewesen.

Einigen Ersatz für diese Entbehrung verschaffte ihm die Freude an einem kleinen Grundbesitz, den er im Etschthale erworben hatte. In Mazzon unfern von Neumarkt in herrlicher Gegend war sein Hof gelegen; dort richtete er sich mit grösster Liebe und mit feinem Geschmack ein bescheidenes Heim ein, in welchem er mit seiner greisen Mutter die Ferien verlebte und das er dereinst, vom Berufe zurückgezogen, bewohnen wollte. Ein talentvoller junger Maler, Anrather, einem benachbarten Dorfe entstammend, den er stets durch sein Wohlwollen ausgezeichnet und an dessen künstlerischen Erfolgen er sich erfreute, schmückte sein Haus mit allegorischen Figuren.

Viele Freunde und Fachgenossen haben dies gastliche Haus auf ihren Reisen durch Südtirol flüchtig aufgesucht; manche haben länger dort geweilt, allen aber wird die dort verlebte Zeit eine angenehme Erinnerung bleiben, und mit Wehmuth werden sie des freundlichen Wirthes gedenken.

Als im Jahre 1885 der Reichsrath neu gewählt wurde, machte die deutsch-liberale Partei des Tiroler Grossgrundbesitzes Barth zu ihrem Candidaten. Obwohl widerstrebend, folgte er, als strammer Parteimann dem Rufe seiner politischen Freunde, unterlag aber bei der Wahl, wie alle seine Genossen, dem clericalen Gegner.

Wenn wir von nun ab Barth's Namen in der chemischen Literatur nur mehr selten begegnen, so war er doch auf anderem Gebiete, als dem der rein wissenschaftlichen Forschung noch eifrig thätig. Seit 1885 Mitglied des obersten Sanitätsrathes des Reiches, musste er sich vielfach und eingehend mit Fragen der öffentlichen Gesundheitspflege beschäftigen. In einer grossen Anzahl einschlägiger

Referate behandelt er solche Fragen mit grosser Sachkenntniss und erschöpfender Gründlichkeit. Viele dieser Berichte erforderten mühevolle Versuche, die von ihm selbst oder den ihm zur Seite stehenden Hülfskräften ausgeführt wurden.

Hervorragenden Antheil hatte Barth ferner an der Verfassung der neuen Auflage der österreichischen Pharmokopoe, die seit Kurzem in Wirksamkeit getreten ist. Die Hälfte sämmtlicher in dieselbe aufgenommenen chemischen Präparate ist von seiner Hand bearbeitet. Von der Mühe, die mit einer solchen Leistung verbunden ist, kann man sich nicht leicht eine richtige Vorstellung machen. Für jedes einzelne Präparat wurden mit grösster Gewissenhaftigkeit im Laboratorium Versuche gemacht, um verlässliche, leicht ausführbare Identitätsproben, wie es die Praxis erfordert, festzustellen; dann wurde die Grenze der Reinheit ermittelt, die man billiger Weise zu fordern berechtigt ist, und hierfür mussten entsprechende Reinheitsproben vorgeschrieben werden. Auch zu dieser Arbeit stand Barth eine reiche Erfahrung zu Diensten, da er durch dreizehn Jahre als Revisor sämmtlicher Wiener Apotheken fungirt hatte.

Die Thätigkeit als Mitglied der Pharmakopoecommission war auch der Anlass zu einer wissenschaftlichen Arbeit, der letzten, an der Barth betheiligt war. Einem von ärztlicher Seite geäusserten Wunsche entsprechend, wurde auch das sogenannte Bruchkraut (Herniaria glabra und Herniaria hirsuta), eine krautartige Pflanze aus der Familie der Cariophilaceae, welche auch der Wiener Flora angehört und als Volksmittel schon lange im Gebrauch stand, in die neue Auflage aufgenommen. Barth hielt es für wünschenswerth, zu untersuchen, ob in dieser Pflanze wirklich ein physiologisch wirksamer Stoff enthalten sei und im bejahenden Falle womöglich seine chemische Natur festzustellen.

Die mit Herzig ausgeführte Arbeit ergab, neben anderen minder wichtigen, auch das interessante Resultat, dass in der Herniaria nebst dem bereits als Herniarin bekannten Körper, der nun als Methyläthen des Umbelifferons erkannt wird, eine andere Substanz enthalten sei, und zwar ein Glucosid mit ähnlichen Eigenschaften und ähnlicher toxischer Wirkung, wie das Saponin, welche aber bei der Spaltung mit Salzsäure neben Zucker eine um ein Atom Sauerstoff reichere Substanz als Sapogenin liefert und die daher Oxysapogenin genannt wird.

An der Analyse der Mineralquelle von Mitterbad im Ultenthale (Tirol), die erst nach Barth's Tode von seinem Mitarbeiter Wegscheider veröffentlicht worden ist, hatte er noch thätigen Antheil genommen.

Barth's krankhafter Zustand verschlimmerte sich zusehends; nur mit Mühe und mit aller ihm zu Gebote stehenden Willenskraft war er im Stande, während der letzten zwei Jahre seinen Berufspflichten nachzukommen und noch immer gestattete es ihm seine peinliche Gewissenhaftigkeit nur in den allerseltensten Fällen, sich in der Abhaltung der Vorlesungen vertreten zu lassen.

Doch noch ein anderer Schicksalsschlag war dem armen Dulder vorbehalten; durch beginnenden Staar wurde sein Auge getrübt und der Krankheitsprocess nahm einen so raschen Verlauf, dass er bald nur mehr mit grösster Mühe und Anstrengung lesen und schreiben konnte; es war ein harter Schlag für den alleinstehenden Mann, dessen einzige Lebensgefährtin die Wissenschaft war. Ein rührendes Bild war es, wie der mächtige, schaffenslustige Mann hülflos seinen Aufgaben gegenüberstand. Die treue vieljährig bewährte Wirthschafterin Fräulein Josefa Platider und ein aufopfernder Freund Garde-Rittmeister Graf Melchiori theilten sich redlich in die selbstauferlegte Pflicht, dem kranken Manne die Arbeit zu ermöglichen, von der er nicht lassen wollte. Mit einer Geduld und Ausdauer, die nur wahrer Freundschaft zu Gebote steht, lasen sie ihm stundenlang umfangreiche Acten über im Sanitätsrathe zu verhandelnde Gegenstände oder neue Erscheinungen der chemischen Literatur vor, für die er noch immer das regste Interesse bewährt hatte und schrieben, auf seine Worte lauschend, die Referate nieder. Doch mit raschen Schritten schreitet die Krankheit weiter; am 13. Juni wurde Barth während eines Examens von einem Unwohlsein befallen; mit Mühe erreichte er von Freunden gestützt, seine Wohnung, die er lebend nicht mehr verlassen sollte. Von Tag zu Tag verschlimmerte sich sein Zustand, bis er am 3. August 1890 um $10^1/_2$ Uhr Nachts durch den Tod von seinem qualvollen Leiden erlöst wurde.

Ein unerbittliches Schicksal hat der Wissenschaft einen begeisterten Forscher, der Universität eine ihrer Zierden, zahlreichen Schülern den hochverehrten Lehrer, Vielen den besten der Freunde, der achtzigjährigen, nun allein in der Welt stehenden Mutter den einzigen geliebten Sohn mit grausamer Hand in der Vollkraft der Jahre entrissen, ein Leben abschliessend, das der Forschung und dem Unterricht gewidmet war, das beherrscht war von dem Begriffe der Pflicht.

Ueberblicken wir den Antheil, welchen Barth an der Entwicklung unserer Wissenschaft genommen, so finden wir ihn, abgesehen von einigen Erstlingsarbeiten, welche Mineralanalysen zum Gegenstande haben, und von mehreren auch in späterer Zeit noch gelegentlich aus-

geführten Untersuchungen von Mineralwässern, gemäss der von seinem Lehrer Hlasiwetz empfangenen Forschungsrichtung, ausschliesslich auf dem Gebiete der organischen Chemie und vorzugsweise in jener grossen Gruppe von Verbindungen thätig, die man die aromatischen zu nennen pflegt.

Man kann gewiss Barth den Vorwurf der Einseitigkeit nicht machen; er verstand es, jede gebräuchliche Methode mit Geschick zu verwenden und nach Bedarf zu modificiren, zahlreiche Verfahren sind von ihm zuerst angewandt worden, doch wäre das Bild dieses Mannes in Bezug auf seine Experimentirkunst ein unvollständiges, würde nicht speciell auf eine Reaction hingewiesen, deren er sich während der ganzen Dauer seiner Thätigkeit als Forscher mit ganz besonderer Vorliebe und mit grossem Erfolge bedient hat, nämlich die Einwirkung schmelzenden Alkalis auf organische Verbindungen.

Zunächst wurde die Reaction nur zum Zwecke der Spaltung natürlicher Pflanzenstoffe angewandt, wobei bekanntlich glänzende Resultate erzielt wurden. Wer sie je in dieser Absicht benutzt hat, weiss, wie schwierig es ist, die Operation in entsprechender Weise zu leiten, wie sehr es darauf ankommt, dass eine bestimmte untere Grenze der Temperatur erreicht, eine obere, oft nicht weit davon liegende nicht überschritten werde, und von wie grossem Einflusse die Zeitdauer der Einwirkung auf den Erfolg des Versuches ist.

Barth handhabte diese heikle Reaction, welche beinahe in jedem einzelnen Falle einer anderen Behandlung bedarf, mit ganz erstaunlicher Virtuosität, und wusste mit besonderem Scharfblick das Richtige immer zu treffen. Er war sich dessen auch voll bewusst und freute sich dieser durch reiche Erfahrung erworbenen Fertigkeit, stets gerne bereit, dieselbe seinen Schülern zur Verfügung zu stellen.

Später wurde die Reaction vielfach auch in anderem Sinne gebraucht; mit ihrer Hülfe bestimmte man die Constitution aromatischer Verbindungen, und in dieser Richtung ist sie häufig als untauglich bezeichnet worden. Barth stand auf einem anderen Standpunkte. Wohl sei sie brauchbar, sagte er, doch man müsse sie auch zu brauchen verstehen, es komme eben nur darauf an, dass die Operation in für solche Probleme geeigneter Weise ausgeführt werde. Stets vertheidigte er diese seine Ueberzeugung mit Wärme in Wort und Schrift und wies immer wieder darauf hin, dass Umlagerungen, die zu falschen Schlüssen führen können, ziemlich selten sind, und dass in einzelnen solcher Fälle der Nachweis erbracht werden konnte, dass dieselben schon vor der eigentlichen Einwirkung des schmelzenden Kalis stattfinden, dass ferner auch bei anderen Reactionen, die zur Ortsbestimmung herangezogen worden sind, Umlagerungen beobachtet wurden.

Barth's Untersuchungen sind ausgezeichnet durch grosse Gründlichkeit und besonderen Scharfsinn in den Schlussfolgerungen; seine Leistungen werden stets auf das Dankbarste anerkannt werden müssen, sein Name wird erhalten bleiben in der Geschichte der Wissenschaft.

Im December 1891.

C. Senhofer und G. Goldschmiedt.

Zusammenstellung der von v. Barth ausgeführten Untersuchungen.

1857. Analyse des Keromohaliths und Diopsids.
1858. Notiz über die Campholsäure.
1861. Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Amylalkohol.
» Ueber die Einwirkung des Broms auf Glycerin.
1862. Ueber eine neue Säure aus dem Milchzucker (mit Hlasiwetz).
1863. Ueber das Pikrotoxin.
1864. Ueber zwei neue Zersetzungsprodukte aus dem Guajakharz (mit Hlasiwetz).
» Ueber einen neuen, dem Orcin homologen Körper (mit Hlasiwetz).
1865. Ueber einige Harze (mit Hlasiwetz).
» Zur Geschichte des Tyrosins.
1866. Ueber einige Harze (mit Hlasiwetz).
» Analyse der Salzsoole und Mutterlauge der k. k. Saline zu Hall in Tirol.
» Ueber die Paraoxybenzoësäure.
1867. Ueber die Protokatechusäure.
1868. Untersuchungen über die Oxybenzoësäure.
1869. Ueber die Produkte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali.
» Ueber die Constitution der Phloretinsäure und des Tyrosins.
1870. Ueber isomere Kresole.
» Ueber einige Umwandlungen des Phenols.
1871. Ueber Disulfobenzoësäure und eine neue Dioxybenzoësäure (mit Senhofer).
1871. Ueber die Umwandlung der Oxybenzoësäure in Protokatechusäure und die Constitution der letzteren.
1872. Ueber einige Derivate der Dioxybenzoësäure (mit Senhofer).
» Ueber die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Benzoësäure.
1873. Ueber ein Condensationsproduct aus der Oxybenzoësäure (mit Senhofer).
» Analyse der Therme am Brenner (mit Senhofer und Kölle).

1874. Ueber die Constitution der Dioxybenzoësäure (mit Senhofer).
1875. Ueber die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulfosäure und eine neue Benzoldisulfosäure (mit Senhofer).
» Ueber Tetramethylammoniumeisencyanür.
1876. Ueber Phenolmetasulfosäure (mit Senhofer).
1877. Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf das Resorcin (mit H. Weidel).
1878. Ueber die Reduktion der Ellagsäure durch Zinkstaub (mit G. Goldschmiedt).
» Ueber Diphenole (mit Schreder).
» Zur Geschichte der Dioxybenzoësäure.
» Ueber Thymooxycuminsäure.
1879. Ueber die Oxydation des Resorcins zu Phloroglucin (mit Schreder).
» Studien über die Ellagsäure (mit Goldschmiedt).
» Ueber die Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf aromatische Säuren (mit Schreder).
» Ueber Derivate der α-Phenoldisulfosäure (mit M. v. Schmidt).
1880. Untersuchungen über das Pikrotoxin (mit Kretschy).
» Ueber Mesitylendisulfosäure (mit Herzig).
» Ueber die Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzkatechin und die Constitutionsformel des Benzols.
» Notiz über Mononitropyrogallol.
1881. Zur Pikrotoxinfrage (mit Kretschy).
1882. Ueber die Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf Orcin und Gallussäure (mit Schreder).
» Analyse der Mineralquellen von Levico bei Trient (mit Weidel).
» Ueber das Verhalten der Benzoësäure in der Kalischmelze (mit Schreder).
1883. Ueber das Oxyhydrochinon, das dritte isomere Trioxybenzol (mit Schreder).
» Ueber die Oxydation des Morphins (mit Weidel).
1884. Ueber die aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehenden Körper (mit Schreder).
» Bemerkungen über das Pikrotoxin (mit Kretschy).
1889. Ueber Bestandtheile der Herniaria (mit Herzig).
1891. Analyse der Mineralquelle von Mitterbad im Ultenthale (Tirol) (mit Wegscheider).

CARL BEYER.

Am 10. Februar des verflossenen Jahres verschied unerwartet schnell zu Frankfurt a. M. nach kaum vierzehntägigem Krankenlager Herr Dr. Carl Beyer, Chemiker der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M., im 32. Lebensjahre an den Folgen einer Gehirnentzündung.

C. Beyer wurde am 23. Mai 1859 zu Solingen (Rheinprovinz) als Sohn wohlhabender Eltern geboren[1]). Seine Mutter ging ihm schon vor längerer Zeit im Tode voran; der noch rüstige 83 jährige Vater trauert mit den Geschwistern an der Bahre des zu früh entrissenen jüngsten Sohnes. Carl war von Geburt an kränklich; schon in früher Jugend erlitt er einen Arm- und Beinbruch, welcher, schlecht verheilt, die Ursache zu langem Siechthum wurde. Nach Absolvirung der Volksschule besuchte er die höhere Bürgerschule in Solingen, welcher Anstalt er bis zur Untertertia angehörte. Eine geringfügige Ursache veranlasste eine Verschlimmerung des Beinübels und unterbrach so in jäher Weise die Schulstunden des talentvollen Knaben. Es folgte ein siebenjähriges fast ununterbrochenes Krankenlager, während dessen ihn zwei Operationen dem Tode nahe brachten. Diese harte Prüfungszeit wurde für Beyer's Charakter entscheidend; der früher sorglose und heitere Knabe reifte vor der Zeit zum nachdenklichen Manne. Zum Stillliegen verurtheilt, beschäftigte er sich unausgesetzt mit ernsten Studien, in deren Bereich er so ziemlich alle Zweige der Wissenschaften einbezog. Aber schon galt seine Hauptneigung neben der Philosophie den Naturwissenschaften, und unter diesen war es in erster Linie die Chemie, die ihn unwiderstehlich anzog. Seit dem Jahre 1876, wo ihm Stöckhardt's »Schule der Chemie« in die Hände fiel, wurde der Theorie die Praxis zugesellt. Im Verein mit einem Jugendfreunde, der ihm mit seltener Hingabe während der langen Krankheitsjahre nicht von der Seite

[1]) Die Angaben über Beyer's Jugendjahre verdanke ich seinen Freunden Dr. Otto und Apotheker Schmolz.

wich, wurde ein unbenutztes Sommerhaus im Garten des väterlichen Hauses zum Laboratorium eingerichtet, in welchem Beide ganze Tage mit Experimentiren zubrachten. Vermochte Beyer sich in seinem leidenden Zustande nicht allein dorthin zu schleppen, dann übernahm der Andere gern die Mühe, ihn zur geliebten Stätte auf den Armen hinzutragen. Dass hier aber nicht lediglich kindische Spielereien getrieben wurden, beweist ein noch erhaltenes und mit Sorgfalt geführtes Laboratoriumsjournal. Hier legte Beyer den ersten Grund zu den gediegenen Kenntnissen, die ihm bei seiner späteren Laufbahn so wohl zu statten kamen.

Mittlerweile war Beyer 20 Jahre alt geworden und sein Uebel hatte sich soweit gebessert, dass er fast ohne Stock gehen konnte. Nicht ohne Mühe und Kampf wusste er es durchzusetzen, dass der praktische Vater, der ihn für den Kaufmannsstand bestimmt hatte, seine Einwilligung zum Studium der Chemie ertheilte. Im Herbst 1880 siedelte er nach Wiesbaden über und verblieb bis Herbst 1882 im Laboratorium des Prof. Fresenius daselbst. Dann bezog er die Universität Leipzig, wo Kolbe bald auf den vielversprechenden jungen Mann aufmerksam wurde; das gleiche Interesse brachten ihm seine übrigen Lehrer in der Chemie, die Professoren Wislicenus und E. v. Meyer entgegen. Bald begann er sich in erfolgreicher Weise mit selbstständigen Arbeiten zu beschäftigen, von denen eine, ein neues synthetisches Verfahren zur Darstellung von Chinolinbasen, seinen Namen in weiten Kreisen bekannt gemacht hat.

Bis zum Sommer 1886 verblieb Beyer in Leipzig; dann siedelte er, nachdem er zuvor in Rostock promovirt, nach München über, um in Prof. v. Baeyer's Laboratorium seine Untersuchungen weiter zu führen. Gewohnt, den Dingen auf den Grund zu gehen, suchte er sich zunächst mit den einfachen Condensationsvorgängen, wie sie primär bei seiner Lepidinsynthese stattfinden sollten, bekannt zu machen. Immer bereit Neues hinzuzulernen, wo sich ihm die Gelegenheit dazu bot, machte er mir alsbald den Vorschlag, sich an der Ausarbeitung eines kurz vorher von mir aufgefundenen synthetischen Verfahrens, der Einführung von Säureradicalen in organische Verbindungen mittelst Natriumäthylat, zu betheiligen. Fast drei Jahre hat er diesen Untersuchungen gewidmet und während dieser Zeit habe ich vollauf Gelegenheit gehabt, die tüchtigen Eigenschaften, welche Beyer als Chemiker kennzeichneten, schätzen zu lernen: sein umfangreiches Wissen und seine erstaunliche Belesenheit in der chemischen Litteratur, sein selbstständiges und kritisches Denken, vor Allem aber sein hervorragendes experimentelles Geschick, das ihn selbst bei Reactionen, die Andere als aussichtslos aufgegeben hatten, noch Neues finden liess; nichts konnte ihm grösseres Vergnügen bereiten, als wenn es ihm gelang, aus einem hoffnungslos

aussehenden Syrup oder Harz schliesslich doch den gewünschten reinen Körper zu isoliren. Von anschliessenden Arbeiten mag noch diejenige über die Constitution einiger gemischter Azoverbindungen erwähnt werden, schon um der liebenswürdigen Bescheidenheit willen, mit welcher Beyer es kategorisch ablehnte, diese experimentell von ihm ganz selbstständig ausgeführte Untersuchung unter seinem Namen allein zu veröffentlichen. Mit neuem Eifer und erweitertem Gesichtskreise kehrte dann Beyer wieder zu seinem Lieblingsproblem, den Pyridin- und Chinolinsynthesen, zurück, zu deren Vervollkommnung ihm jene zwischenzeitlich bearbeiteten Reactionen nur das Mittel abgeben sollten. Dass er Zeit und Mühe nicht vergebens aufgewandt, zeigte sich bald an zwei schönen Arbeiten, welche als eine wesentliche Erweiterung des erwähnten Gebietes betrachtet werden müssen. In der einen lehrte er ein neues Verfahren kennen, aus 1. 3 Diketonen und primären aromatischen Aminen Chinolinbasen aufzubauen und zwar in sehr viel glatterer Weise als dies nach den bisherigen stets von Nebenreactionen begleiteten Methoden möglich war. Die zweite Arbeit bezieht sich auf die Synthese von Pyridinabkömmlingen; in ihr, die sich mit dem Mechanismus der Hantzsch'schen Reaction beschäftigt, liefert Beyer eine tüchtige Probe seines kritischen Vermögens und seines Talentes, einen verwickelten Vorgang in seine einzelnen Theile zu zergliedern. Diese Arbeit zeigt aber zugleich, wie sehr Beyer der Veröffentlichung nicht völlig abgeschlossener Untersuchungen abgeneigt war; fast zwei Jahre hat er die Abhandlung in seinem Pulte ruhen lassen, in der Hoffnung, noch neues Material und weitere Gesichtspunkte zur Beurtheilung der erwähnten Reaction beibringen zu können. Nachdem ihm der Tod die Möglichkeit dazu benommen, dürfte die vor einiger Zeit durch den Unterzeichneten erfolgte Veröffentlichung der erlangten Resultate wohl im Sinne des Verstorbenen gewesen sein.

Die Münchener Jahre mögen für Beyer wohl die glücklichsten seines Lebens gewesen sein. Freudig anerkannt und unterstützt in seinem Schaffen von dem Vorstande des Laboratoriums Professor von Baeyer, in lebhaftem wissenschaftlichem Verkehr mit den jüngeren Lehrkräften und der Münchener chemischen Gesellschaft, beliebt bei den Prakticanten des organischen Saales, denen bei allen Arbeitsschwierigkeiten zu helfen ihm ein Vergnügen war, schwand ihm die Zeit dieses Aufenthaltes nur zu rasch dahin. Besondere Verdienste erwarb er sich um die Pflege des geselligen Lebens unter den Chemikern. In ihm, einem Sohne des bergischen Landes, vereinigte sich die gediegene Tüchtigkeit der Bewohner jenes industriereichen Landstrichs mit der fröhlichen Lebensauffassung des Rheinländers. Wenn Beyer Abends in der Runde erschien, konnte man sich alle-

mal auf eine witzige, geistvolle, durchaus nicht fachwissenschaftlich einseitige Unterhaltung gefasst machen, die auch die schwerer beweglichen Geister unwillkürlich mit sich fortriss. Aber andererseits wusste Beyer mit seiner Zeit wohl zu Rathe zu gehen; auf einen in fröhlicher Gesellschaft zugebrachten Abend folgten viele andere, wo er bis tief in die Nacht über seinen Büchern sass und wo seine Studierlampe den zu später Stunde heimwandelnden Freunden als ein stiller Vorwurf entgegenleuchtete. Bezüglich dieser Arbeit mag er sich mehr zugemuthet haben als seine Constitution ertragen konnte; der schwächliche Körper war dem lebhaften geistigen Temperament nicht gewachsen.

Im Herbst 1889 aus den Ferien nach München zurückgekehrt, traf ich meinen Freund nicht mehr an. Einem Anerbieten der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brünning folgend war er als Chemiker in Höchst eingetreten. Ungern hatte er München verlassen; die Stadt, in welcher jeder Fremde sich nach kurzem Aufenthalt so wohl und behaglich fühlt, war auch ihm eine zweite Heimath geworden. Aber er war verständig genug einzusehen, dass, nachdem er sich einmal für die Praxis bestimmt hatte, ein baldiger Eintritt in dieselbe nothwendig sei, um sich mit den vom wissenschaftlichen Arbeiten doch wesentlich verschiedenen Methoden der Grosstechnik bekannt zu machen. Alles schien sich aufs Beste anzulassen; brieflich gab er mir mehrmals seine volle Zufriedenheit mit den veränderten Verhältnissen zu erkennen, freudig sprach er von den Erstlingserfolgen, die er auf dem neuen Terrain errungen. Auch seine Vorgesetzten sprachen sich in anerkennendster Weise über ihn aus und verhehlten nicht ihre Genugthuung, eine so tüchtige Kraft für die Farbwerke gewonnen zu haben. Aber nicht lange, kaum anderthalb Jahre, sollte Beyer sich der wohlverdienten Früchte seiner Thätigkeit erfreuen; Ende Januar vorigen Jahres erhielt ich die Nachricht, dass er heftig erkrankt und nur wenig Hoffnung auf Wiederherstellung sei; kaum 14 Tage später folgte die betrübende Kunde seines Todes. In seiner Heimathsstadt Solingen schloss sich am 14. Februar 1891 das Grab über einem Manne, dessen vortreffliche Gaben des Geistes und des Herzens ihm überall, wo er wirkte, Freunde erworben hatten, welche sein vorzeitiges Hinscheiden aufrichtig betrauern.

L. Claisen.

Verzeichniss der Publikationen C. Beyer's.

1. Ueber Phenyloxyacetimidoäther und -amidin. (Journ. für prakt. Chem. **28**, 190).

2. Ueber ein Homologes des Chinolins. (Ibid. **31**, 47.)

3. Ueber Metanitromandelsäure und einige Derivate der Mandelsäure. (Ibid. **31**, 382.)

4. Ueber α-γ-Dimethylchinolin und die Synthese des Cincholepidins. (Ibid. **32**, 125.)

5. Ueber die Einwirkung von Aceton auf Anilin. (Ibid. **32**, 489.)

6. Bemerkungen zu der Erwiderung der Herren C. Engler und P. Riehm, die Einwirkung von Aceton auf Anilin betreffend. (Ibid. **33**, 97.)

7. Ueber α-γ-Dimethylchinolin und die Synthese des Cincholepidins und des γ-Phenylchinaldins. (Ibid. **33**, 393.) (Auch Gegenstand seiner Inaugural-Dissertation, Rostock 1886.)

8. Ueber Chinolinderivate aus β-Diketonen. (Diese Berichte XX, 1767.)

9. Ueber die Einführung von Säureradikalen in Ketone (mit L. Claisen; diese Berichte XX, 2178.)

10. Ein Beitrag zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen (mit L. Claisen; diese Berichte XXI, 1697.)

11. Eine hinterlassene Arbeit »Ueber den Mechanismus der Hantzsch-schen Pyridinsynthesen«.

VICTOR VON RICHTER.

Nach langen schweren Leiden starb am 8. Oktober 1891 Victor von Richter, ausserordentlicher Professor und Director des Technologischen Instituts der Universität Breslau; ein Blutsturz hatte seinem Leben plötzlich ein Ende bereitet, einem Leben, das er voll und ganz seiner Wissenschaft, der Chemie, geweiht, deren Pflege er sich fast bis zu seinem letzten Athemzuge hingegeben hatte.

Victor von Richter wurde am 15. April 1841 zu Doblau in Kurland geboren, wo sein Vater die Stellung eines Predigers bekleidete; die Schule besuchte er in St. Petersburg, wohin der Vater an die Jesus-Gemeinde berufen war; nach der Absolvirung der St. Annenschule, einem klassischen Gymnasium, bezog er die Universität in Dorpat, woselbst er zuerst Physik studirte, dann aber sich ausschliesslich der Chemie widmete. Nach Beendigung seiner Studien wurde ihm von der Universität der gelehrte Grad eines Candidaten der physico-mathematischen Wissenschaften am 16. Januar 1863 zuerkannt auf Grund einer Arbeit: »Ueber die organischen Säuren mit drei Sauerstoffatomen«. Hierauf wurde v. Richter durch Dekret des Kaiserlichen Finanzministeriums am 25. Januar 1864 als Chemiker beim Laboratorium des St. Petersburger Technologischen Instituts angestellt, in welcher Stellung er, auf Grundlage des Rescripts desselben Ministeriums vom 1. September 1871, zum Vortrage der analytischen Chemie an genanntem Institute aufgefordert wurde. Seine Amtsthätigkeit am Technologischen Institute währte vom 25. Januar 1864 bis zu seiner am 6. Mai 1872 erfolgten Berufung zum Professor der allgemeinen und analytischen Chemie am höheren agronomischen Institute in Neu-Alexandria in Polen — einen Ruf als Professor nach Kasan hatte er ausgeschlagen —; in dieser Zeit erwarb sich v. Richter durch Prüfung und öffentliche Vertheidigung seiner wissenschaftlichen Arbeiten: »Ueber die Constitution der Derivate der Propionsäure« und »Ueber die Structur der Benzolderivate« in der Kaiserlichen St. Petersburger Universität von derselben am 1. April 1867 den

gelehrten Grad eines Magisters der Chemie und am 1. Mai 1872 den Grad eines Doctors der Chemie. Während seiner zweijährigen Berufsthätigkeit in Neu-Alexandria wurde v. Richter zweimal vom Ministerium der Volksaufklärung mit wissenschaftlichen Aufträgen betraut, im Jahre 1872 behufs Auswahl und Erwerbung von Lehrmitteln im Auslande zur Vervollständigung der wissenschaftlichen Kabinette und Sammlungen des Instituts und zur Besichtigung der ausländischen landwirthschaftlichen Stationen und Laboratorien und im Jahre 1873 zum Besuche der Weltaussteltung in Wien; in diesem Jahre nahm er auch thätigen Antheil an den Arbeiten und Berathungen des vierten Congresses russischer Naturforscher, welche in Kasan versammelt waren. Am 1. Juni 1874 wurde ihm behufs Wiederherstellung seiner Gesundheit auf seine dringende Bitte, zum grossen Leidwesen der Schulobrigkeit, die Entlassung aus seinem Amte vom Ministerium der Volksaufklärung bewilligt. Die Anstalt sah ihn mit grossem Bedauern scheiden; sein gründliches Wissen und sein klarer und anregender Vortrag trug viel dazu bei, unter der studirenden Jugend einen regen Eifer und einen ausserordentlichen Fleiss für praktische Arbeiten im Laboratorium zu wecken. Sein damaliger Zustand machte einen Aufenthalt in einem milderen Klima nöthig, und so bereiste er Frankreich, Italien und die Türkei. — Erst in Bonn nahm er wieder einen festen Wohnsitz; dort liess er sich nieder und gab sich mit frischen Kräften, ohne eine Lehrthätigkeit anzunehmen, dem Studium der Chemie hin. Im Winter 1875 kam V. v. Richter nach Breslau, wo er sich am 17. December d. J. als Privatdocent an der Universität habilitirte, auf Grund einer öffentlichen Vorlesung »Ueber das periodische System der Elemente und das neuentdeckte Element Gallium«, nachdem ihm durch ministerielle Verfügung die Habilitationsleistungen, das vorgeschriebene Colloquium und die öffentliche Disputation erlassen waren. Zu jener Zeit war Loewig Director des chemischen Instituts und ordentlicher Professor der Chemie an der Universität. Dieser, hochbejahrt, hatte alle Freude und Lust, für sein Institut und für seine Vorlesungen zu wirken, verloren; hatte er sich doch nach hartem Kampfe, nach langem Sträuben entschliessen müssen, noch in seinen alten Tagen die modernen Theorien seinem Unterricht zu Grunde zu legen, nachdem er fast sechszig Jahre die alte dualistische Chemie gelehrt hatte. Er übergab an V. v. Richter nur die Vertretung für die organische Abtheilung des Laboratoriums und veranlasste ihn, Vorlesungen über technische Chemie zu halten. Diese untergeordnete Stellung hat er bis nach dem Tode von Loewig, bis Ende des Sommersemesters 1890, mit seltener Pflichttreue unter recht misslichen und schwierigen Verhältnissen wahrgenommen; im Mai 1879 wurde er zum ausserordentlichen Professor ernannt.

Für den Winter 1882 bis 1883 hatte er sich beurlauben lassen, um die Einrichtungen des chemischen Instituts der Akademie der Wissenschaften in München kennen zu lernen. Das rege geistige Leben auf dem Gebiete der Chemie, das dort, wie kaum noch an einem Orte, gehegt und gepflegt wurde, hatte v. Richter, der in Breslau nur wenig Anregung fand, mit neuer Lust und Freude zum Schaffen und Forschen erfüllt; voll Zuversicht und voll von Hoffnung, grosse Gedanken auszuführen, kehrte er zu uns zurück. Aber alle geistvollen Pläne sollten bitter vernichtet werden, schmerzliche Enttäuschungen standen ihm bevor! Ein Lungenleiden, dessen Keime bereits seit längerer Zeit in ihm wucherten, machte von Jahr zu Jahr merkliche Fortschritte. Die Aerzte riethen ihm an, sich zeitweise der Thätigkeit zu enthalten und seinen Aufenthalt in frischer, guter Luft zu nehmen, und so suchte er 1886 zum ersten Mal die Zufluchtsstätte so vieler Leidender, das wunderbar gelegene Görbersdorf in Schlesien auf, um Genesung und frische Kräfte zur Arbeit wiederzuerlangen. Jedes Semester musste er von nun an seine Vorlesungen unterbrechen und in den Bergen Erholung suchen; aber immer kam er freudigen Muthes, voll von Energie und Thatkraft zurück, um seine Pflichten aufzunehmen. Ein Lichtstrahl, der ihn alle Leiden, allen Schwermuth und Kummer vergessen machte, verklärte ihm das Ende seines Lebens: unter den Leidensgenossen in Görbersdorf fand er eine Frau, zu der er sich so hingezogen fühlte, dass er sie im Januar 1887 heirathete. Die kurze Frist, die ihm vergönnt war, an der Seite seiner Gemahlin, einer verwittweten Frau Vogel v. Falkenstein, geb. Glenk, zu verleben, erfüllte ihn mit der grössten Zufriedenheit mit seinem Schicksal. Er fühlte sich wahrhaft glücklich und beneidenswerth, trotzdem beiden von den Aerzten keine Hoffnung auf ein langes Leben gelassen war. Kurz, sehr kurz war die Zeit des Glückes! Abwechselnd waren beide schwer krank, sie musste fern von ihm in Görbersdorf leben; er weilte, oft bis auf den Tod erkrankt, allein in Breslau, um, kaum genesen, die Arbeiten im chemischen Institut aufzunehmen.

Noch eine Freude wurde dem schwergeprüften Manne zu Theil; der sehnlichste Wunsch, den er gehegt, ging in Erfüllung: nach dem Tode von Loewig, welcher im März 1890 eintrat, und nachdem Professor Friedlaender von der Direction des landwirthschaftlich-technologischen Zweig-Institutes entbunden war, wurde v. Richter am 16. Oktober 1890 mit der Direktion dieses beauftragt, nachdem es zu einem selbständigen Institut erhoben war; er wurde verpflichtet, in demselben regelmässige Vorlesungen über chemische Technologie der landwirthschaftlichen Gewerbe zu halten. Aber nur kurze Zeit war es ihm vergönnt, hier zu wirken, nur kurze Zeit durfte er in den freundlichen, hellen Räumen des landwirthschaftlichen Institutes

am Matthiasplatze sich den Arbeiten hingeben, von deren Resultaten er hoffte, dass sie für die Technik nutzbringend sein würden. Der Tod seiner Gattin, der sie im Juni 1891 von allen Leiden erlöste, vernichtete ihm alle Freude, die ihm seine neue Thätigkeit gebracht hatte. Mit bewunderungswürdiger Standhaftigkeit, mit staunenswerther Energie hielt sich der todeswunde Mann aufrecht. Mit dem Aufgebote aller Kräfte besorgte er die Fertigstellung des Druckes seiner letzten Ausgabe der Chemie der Kohlenstoffverbindungen und arbeitete auch noch kurze Zeit in seinem Institut. Als die Sommerferien herankamen, glaubte sich v. Richter noch stark genug, um grössere Reisen unternehmen zu können; der Optimismus, der den meisten Brustkranken in hohem Grade zu eigen ist, hatte besonders ihn nie an den Ernst seines Leidens glauben lassen. Stets, wenn er noch so krank darnieder gelegen hatte, unterschätzte er die Schwere seiner Krankheit, voll bitteren Spottes über die Aerzte, welche seit Jahren bereits das Eintreten des Todes erwarteten. So trat er in der Hoffnung, für sein schwergeprüftes Gemüth Ruhe zu finden und sich Erholung und Zerstreuung zu verschaffen, die Reise nach St. Petersburg an; der Besuch war seinem greisen Vater zugedacht, der als Bischof die höchste geistliche Würde bekleidete, die ein Protestant in Russland erreichen kann. — Alsdann führte ihn die Reise nach London, von wo er eine Einladung der »*British Association for the Advancemenf of Science*«, deren Mitglied er war, erhalten hatte; nach Deutschland zurückgekehrt, besuchte er daselbst noch einige grössere chemische Fabriken und traf gegen Ende September in Breslau ein.

Wohl mögen die Anstrengungen der Reise zu einem schnellen Ende beigetragen haben. Mühsam schleppte er sich noch wenige Tage umher; von Kummer gepeinigt, von Leiden gequält, sah er sein Ende vor sich. Der Tod ereilte ihn auf einem Besuche, den er einem Freunde abstatten wollte.

Durch sein Ableben hat die Wissenschaft einen grossen, tief beklagenswerten Verlust erlitten; neben seiner Wirksamkeit als Lehrer, während der er eine grosse Zahl Schüler heranbildete, hat v. Richter auf schriftstellerischem Gebiete eine umfangreiche Thätigkeit entwickelt. Seine Arbeiten sind fast alle in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft erschienen, zu deren ältesten Mitgliedern er gehörte. Nachdem 1866 ein Lehrbuch der chemischen Titriranalyse in russischer Sprache erschienen war, datiren seine ersten Mitteilungen in diesen Berichten aus dem Jahre 1869, und zwar sind es Correspondenzen in denen er über die in der chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg gehaltenen Vorträge referirt; diese folgen bis 1872; 1871 und 1873 berichtet v. Richter über die dritte russische Naturforscher-Versammlung in Kiew und über die vierte in Kasan. Eigene wissenschaftliche

Arbeiten beginnt er 1869 zu veröffentlichen: Dieselben haben wesentlich beigetragen, die Theorie der Atomverkettung, wie sie von Kekulé für das Benzol aufgestellt wurde, zu befestigen. Es erschienen Methoden zur Bromirung organischer Substanzen, Untersuchungen über die Constitution der Benzolderivate, so des Dibrombenzols, der isomeren Bromnitrobenzole, der Brom- und Chlorbenzoësäure, Jodnitrobenzol, Jodbenzoësäure, und der Bromnitrotoluole. Im Verlaufe dieser Arbeiten widmete er ein besonderes Interesse der Einwirkung von Cyankalium auf halogensubstituirte Nitroverbindungen in der Benzolreihe, durch welches Verfahren eine neue Synthese für aromatische Säuren gegeben war. So stellte er schliesslich eine Reihe neuer Substitutionsproducte des Benzols dar, das 1.3-Dibrombenzol, das symmetrische Tribrombenzol 1, 3, 5. Tetrabrombenzol 1, 3, 5, 2 u. a. m. Diese Arbeiten entstammen den Labaratorien von St. Petersburg und Novo-Alexandria. Aus Breslau erschienen 1877 Untersuchungen über Ketonsäuren und später eine Reihe von Arbeiten, die er mit seinen Schülern veröffentlichte.

In München fertigte er eine Arbeit über eine Gruppe von Körpern, die er wegen ihrer Analogie mit dem Chinolin Cinnolinderivate benannte. Es folgen 1866 einige kleinere Arbeiten; die eine, ein neues Verfahren Paranitrobenzaldehyd darzustellen, die andere die Einwirkung von Chromylchlorid auf Nitrotoluol, betreffend. Als letztere grössere Arbeiten sind die 1888 erschienenen zu erwähnen: »Ueber eine neue chromogene Atomgruppirung«, über chromogene Carbine, und daran anschliessend über die Constitution der Rosanilinsalze. Aus ihnen ergab sich, dass in chromogenen Verbindungen, welche zu der Gruppe der Nitrofarbstoffe gehören, Nitroverbindungen, ohne eine spezifische geschlossene, chromophore Gruppe zu enthalten, durch Ersetzung von Carbinwasserstoff blau gefärbte Salze zu bilden vermögen.

Wenn sich V. v. Richter seinen wissenschaftlichen Ruf durch diese zahlreichen, gediegen Arbeiten wohl begründete, so werden diese doch noch weit übertroffen durch seine Lehrbücher, das eine, die anorganische Chemie, das andere die Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder die organische Chemie behandelnd. Bücher, welche nicht nur die in Deutschland früher gebräuchlichen fast völlig verdrängt haben, sondern gegenwärtig auch im Auslande, namentlich in Russland, Italien und in Amerika dem chemischen Universitätsunterrichte zu Grunde gelegt werden. Die erste Auflage des anorganischen Theiles erschien im Januar 1875; es sei hervorgehoben, dass in dieser zum ersten Male versucht wird die Beziehungen zwischen Thatsache und Theorie klar zu legen, während in den bis dahin erschienenen Lehrbüchern eine strenge Sonderung von Thatsache und Theorie so vorgenommen wurde, dass die einzelnen chemischen Körper in einem

speziellen Theile rein descriptiv abgehandelt waren, während all Verallgemeinerungen und Abstractionen in Einleitungen dargeleg wurden. Das in seiner Reichhaltigkeit überwältigende Material sucht v. Richter so zu gruppiren, dass er das auf der Atomgewichtsgröss beruhende periodische System der Elemente, wie es von Mendelejef und Lothar Meyer aufgestellt war, als Hülfsmittel benutzte, früher zusammenhanglose Thatsachen zusammen zu fassen. Die günstige Aufnahme, die eine volle Auflage in kurzer Zeit gefunden, machte Ende 1878 das Erscheinen einer zweiten nöthig, welcher ein krystallographischer Abschnitt eingefügt wurde. Wesentlich erweitert wurde die dritte Auflage von 1881 — in der, im Gegensatze zu den früheren, eine mehr deductive Darlegung der chemischen Grundlehren gegeben werden konnte — dadurch, dass die thermochemischen Erscheinungen Aufnahme fanden.

Die weiteren Auflagen von 1884, 1886 und 1889 haben die kolossale Entwicklung der Chemie voll und ganz berücksichtigt; die Aufgabe, die sich v. Richter stellte, es solle das Lehrbuch nicht speziellen technischen oder gewerblichen Interessen dienen, es solle sich nicht zu einem technischen Compendium oder chemischen Receptbuche gestalten, vielmehr die Chemie als Geisteswissenschaft vorführen, sie dem denkenden Verständniss erschliessen, darf als völlig gelöst betrachtet werden. Die russische Uebersetzung des Buches ist von ihm selbst besorgt worden; sie ist ebenfalls in sechs Auflagen in der Zeit von 1874—1887 erschienen. Die amerikanische Uebersetzung des Lehrbuches in drei Auflagen 1883, 1885, 1887 wurde von Professor Edgar F. Smith, an der Universität Philadelphia gefertigt; eine italienische Uebersetzung lieferte Professor A. Piccini in Rom in zwei Auflagen 1885 und 1889. Schliesslich sei noch die holländische Uebersetzung erwähnt, die 1877 durch T. Aronstein edirt wurde.

Das Lehrbuch der organischen Chemie, dessen erste Auflage im Jahr 1876 ebenfalls in Bonn im Verlage von Max Cohen & Sohn erschien, schliesst sich, was die ihm zu Grunde liegenden leitenden Gesichtspunkte anbetrifft, eng an diejenigen an, die ihm bei der Abfassung des Lehrbuchs der anorganischen Chemie maassgebend waren; ersteres Werk hat es gleichfalls zu der stattlichen Anzahl von sechs Auflagen gebracht, die 1875, 1878, 1881, 1884, 1888, 1891 ausgegeben wurden.

Unzweifelhaft überragt der Werth dieses Buches den seiner anorganischen Chemie um ein ganz Bedeutendes, nicht nur, was die Uebersicht anbetrifft, sondern auch in der Fülle des gebotenen Materials: die Chemie der Kohlenstoffverbindungen hat in den letzten Jahren einen so mächtigen Zuwachs erfahren, dass für den Einzelnen eine

Orientirung über die neu erschienenen Arbeiten, welche zerstreut in den verschiedensten Schriften veröffentlicht sind, eine schwer zu bewältigende Aufgabe bildet. Es ist das Bestreben des Verfassers gewesen, in jeder neuen Auflage eine gedrängte Uebersicht des Vorhandenen zu geben, wobei namentlich die allgemeinen Beziehungen und Gesetzmässigkeiten berücksichtigt wurden und fast alle theoretischen Verallgemeinerungen Ausführung fanden. Die erweiterte Aufgabe der organischen Chemie hat auch eine wesentliche Vergrösserung des Umfanges des Lehrbuches nöthig gemacht, so dass dasselbe stets den für ein ernsteres Studium durchaus nothwendigen tieferen wissenschaftlichen Einblick gestattet. Wenn den Bedürfnissen des Laboratoriums und des Studiums weitgehende Rechnung getragen worden ist, so ist das Buch auch dem technischen Chemiker von Nutzen geworden, dadurch, dass zahlreiche der wichtigsten Citate Aufnahme gefunden haben.

v. Richter hat dieses Buch selbst in die russische Sprache übersetzt und hat die russische Ausgabe zwei Auflagen 1874 und 1885 erlebt; eine amerikanische Uebersetzung v. Smith erschien im Jahre 1886 und eine italienische wurde 1883 von Professor Carnelutti in Mailand herausgegeben.

Noch sei hervorzuheben, dass v. Richter auch als Mitarbeiter an dem Handwörterbuch der Chemie von Ladenburg thätig war, für das er verschiedene Artikel geschrieben hat.

Es bedarf wohl keiner Erwähnung, welch' ein enormer Fleiss, welche warme Hingebung für die Sache zur Abfassung so trefflicher und umfangreicher Bücher erforderlich war; es vermag dieses jeder zu schätzen, der dieselben auch nur flüchtig kennen gelernt hat: die Verdienste, die sich v. Richter durch seine Lehrbücher errungen, werden seinen Namen würdig an die Seite der Männer stellen, welche durch ihre Forschungen der Chemie zu der Achtung gebietenden Stellung verholfen haben, welche sie heute unter den Wissenschaften einnimmt.

Wenn das Häuflein derjenigen klein ist, das tieftrauernd und schmerzbewegt an seinem Grabe steht, so ist die Schuld der Eigenartigkeit des Mannes zuzuschreiben, der im Kampfe mit den Widerwärtigkeiten des Lebens schwere, schmerzliche Prüfungen und bittere Erfahrungen erdulden musste. Wer das Glück gehabt hat, mit dem Verstorbenen in einen intimeren Verkehr treten zu dürfen, der wird erfahren haben, welch' seltener Reichthum an wahrer Empfindung, welch' warmes Herz hinter dieser oft so rauhen und bitteren Aussenseite sich offenbarte, ein Herz, empfänglich für alle Liebe und ebenso fähig Anderen Liebes und Freundliches zu erweisen.

Hohe Achtung und Anerkennung wird ihm sicherlich niemand versagen, der den Todten auch nur oberflächlich kannte, Stolz und Wehmuth aber wird die Brust desjenigen erfüllen, der den selbstlosen hingebenden und so gemüthvollen Mann seinen Freund genannt hat.

G. Prausnitz.

Autorenregister.

a hinter den Seitenzahlen bedeutet Band I,
b » » » » » II,
c » » » » » III.

B.

C.

G.

H.

I.

J.

K.

O.

P.

S.

W.

Sachregister.

a hinter den Seitenzahlen bedeutet Band I,
b » » » » » II,
c » » » » » III.

C.

D.

G.

H.

J.

K.

M.

N.

O.

Q.

R.

U.

X.

Y.

Z.

Errata

Pages: 3493 ✓
3933 ✓
4251 ✓ –4 ✓

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45-46.